

東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：程學恆 博士

碳酸丙烯酯/乙醇/碳酸二乙酯/丙二醇

系統汽液相平衡、過剩容積與

過剩焓值之探討

Vapor-Liquid Equilibrium, Excess Volume, and Excess

Enthalpy for the Binary Systems of Propylene

Carbonate/Ethanol/Diethyl Carbonate/Propylene Glycol

研究生：邱品豪撰

中華民國 104 年 1 月



## 摘要

本研究針對碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯/丙二醇及乙醇/碳酸丙烯酯等三系統，使用動態再循環裝置，進行常壓下汽液相平衡之量測，並以 NRTL、UNIQUAC 模式迴歸。其中以碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統最為接近理想溶液行為，其餘兩組皆呈現正偏差之非理想溶液行為。對於所測量之汽液相平衡數據，同時進行了一致性之積分測試(Herington integral test)，所有數據皆通過熱力學一致性之檢驗。

吾人同時以密度儀量測了與碳酸丙烯酯、乙醇、碳酸二乙酯、丙二醇等四成分相關之六組二元系統之過剩容積，其中以丙二醇/碳酸丙烯酯及碳酸二乙酯/丙二醇等兩個系統，過剩容積呈現正偏差，其餘四組系統皆呈現負偏差，所有數據皆以 Redlich-Kister 模式來關聯。此外，亦使用熱卡計來量測了該六組二元系統之過剩焓值，其中僅以乙醇/碳酸丙烯酯系統呈現負偏差，其餘皆為正偏差，且以 NRTL、Wilson 模式及 Redlich-Kister 經驗式來關聯實驗數據，最後針對過剩熱焓之實驗數據，對於其分子間作用力做一探討。

## Abstract

In this study, isobaric vapor-liquid equilibrium (VLE) data at 101.3 kPa were measured using a dynamic recirculating still for the three binary systems of diethyl carbonate + propylene carbonate, diethyl carbonate + propylene glycol, and ethanol + propylene carbonate. All of the equilibrium data were correlated with the NRTL and UNIQUAC models. The VLE data of diethyl carbonate + propylene carbonate exhibit near-ideal solution behavior, whereas the other two systems show large positive deviation from the Raoult's law. The thermodynamic consistency of the measured VLE data has been checked with the Herington integral method. They all pass the consistency test.

The excess volume of six binary systems involving four species-i.e.) propylene carbonate, ethanol, diethyl carbonate, and propylene glycol were also measured by a oscillating densitometer. All of the excess volume data were correlated with the Redlich-Kister model. The systems of propylene glycol + propylene carbonate and diethyl carbonate + propylene glycol result in positive excess volume, while the remaining systems give negative deviations from the ideal solution. Additionally, excess enthalpy data of the six binary systems were determined using a calorimeter. The experimental data were fitted to the NRTL, Wilson, and Redlich-Kister models. The system of ethanol + propylene carbonate is the only system the exhibits negative deviation, although the other five systems give rise to positive excess enthalpy. In light of the measured excess enthalpy data, intermolecular interactions of these systems were looked into.

## 誌謝

寫下誌謝的此刻，意味著一份論文的完成，即將就要為碩士這個階段劃上句點，一路走來背後肯定有著許多的鼓勵與支持，由衷感謝這些人的陪伴。

首先感謝吾師 程學恆 教授，老師總是秉持嚴謹及正面的態度諄諄教導，無論是專業知識的傳承或是待人處世的啟發，使我在學習路途上受益良多，師恩沒齒難忘；同時感謝遠道而來的口試委員，陳錫仁教授、張媛教授及王聖潔教授以及東海大學的林大溱老師，各位老師對此研究提出的寶貴意見將使本論文更加的完備及嚴謹，學生由衷地感謝。

此外要特別感謝實驗室胡啟智學長各方面的協助與建議，多虧了您的幫助，使我能解決更多實驗及論文的問題，也感謝您不吝分享工作經驗，讓我面對將來就業規劃有更多的想法。另外亦感謝同學宗穎、尚宏、志軒、亞勳，及學弟峻睿、祖濤、哲瑋等人，求學路途多了你們生活備感溫馨和愉快。

最後將此論文獻與愛我的家人們，你們鼓勵和關心無疑地是最強的精神支柱，並感謝你們給予我無後顧之憂的求學環境，使我能更放心地完成我的學歷。

# 目 錄

摘 要.....	I
Abstract.....	II
誌 謝.....	III
目 錄.....	IV
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	XIII
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	2
1.3 論文組織與架構.....	4
2.1 汽液相平衡量測方法.....	5
2.1.1 循環式汽液相平衡.....	5
2.1.2 靜態式汽液相平衡.....	6
2.1.3 流動式汽液相平衡.....	7
2.2 過剩熱焓量測方法.....	9
2.2.1 熱卡計的種類.....	9
2.2.2 量測過剩熱焓之熱卡計類型.....	13
2.3 過剩容積量測方法.....	17

2.3.1 管震盪法 .....	17
2.3.2 比重瓶法 .....	18
2.3.3 比重天秤法 .....	18
第三章 汽液相平衡 .....	19
3.1 汽液相平衡理論 .....	19
3.2 $G^E$ (excess Gibbs energy)模式 .....	22
3.3 汽液相平衡實驗之測量 .....	25
3.3.1 實驗藥品 .....	25
3.3.2 實驗裝置 .....	25
3.3.3 儀器校正與藥品物性測量 .....	27
3.3.4 汽液相平衡實驗數據 .....	28
3.4 汽液相平衡數據迴歸 .....	31
3.5 一致性檢驗 .....	40
第四章 過剩容積 .....	44
4.1 過剩容積理論 .....	44
4.2 Redlich-Kister 方程式 .....	45
4.3 過剩容積實驗之測量 .....	46
4.3.1 實驗藥品 .....	46
4.3.2 實驗裝置 .....	46

4.3.3 儀器校正與藥品物性測量 .....	47
4.4 過剩容積實驗數據 .....	49
4.5 模式關聯結果 .....	55
第五章 過剩熱焓 .....	60
5.1 過剩熱力性質 .....	60
5.2 過剩 Gibbs 自由能及過剩熱焓 .....	62
5.2.1 過剩 Gibbs 自由能 .....	62
5.2.2 過剩熱焓 .....	64
5.3 過剩熱焓實驗之測量 .....	69
5.3.1 實驗藥品及實驗裝置 .....	69
5.3.2 實驗原理及方法 .....	71
5.3.3 迴歸方法 .....	76
5.3.4 實驗步驟 .....	77
5.4 過剩熱焓實驗結果與 Wilson/NRTL 模式關聯 .....	80
5.5 Redlich-Kister 模式關聯 .....	93
第六章 結論與建議 .....	107
符號說明 .....	112
參考文獻 .....	114
附錄 A 二元成分系統之過剩吉布斯自由能定義 .....	121

附錄 B 藥品結構式 ..... 122

簡 歷 ..... 125

## 表目錄

表 3-1 實驗藥品與分析所用之氣體 .....	25
表 3-2 實驗藥品於 298.15K 下之密度與泡點 .....	27
表 3-3~3-5 為碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯/丙二醇與乙醇/ 碳酸丙烯酯等三系統，於常壓下之汽液相平衡實驗結果。 .....	28
表 3-3 碳酸二乙酯(1)+碳酸丙烯酯(2)系統之汽液相平衡實驗結果 .....	28
表 3-4 碳酸二乙酯(1)+丙二醇(2)系統之汽液相平衡實驗結果 .....	29
表 3-5 乙醇(1)+碳酸丙烯酯(2)系統之汽液相平衡實驗結果 .....	30
表 3-6 碳酸二乙酯(1)+碳酸丙烯酯(2)系統之 NRTL 模式迴歸結果 .....	31
表 3-7 碳酸二乙酯(1)+碳酸丙烯酯(2)系統之 UNIQUAC 模式迴歸結 果.....	32
表 3-8 碳酸二乙酯(1)+丙二醇(2)NRTL 之模式迴歸結果 .....	34
表 3-9 碳酸二乙酯(1)+丙二醇(2)之 UNIQUAC 模式迴歸結果 .....	35
表 3-10 乙醇(1)+碳酸丙烯酯(2)系統之 NRTL 模式迴歸結果 .....	37
表 3-11 乙醇(1)+碳酸丙烯酯(2)系統之 UNIQUAC 模式迴歸結果	38
表 4-1 實驗藥品與分析所用之氣體 .....	46
表 4-2 實驗藥品於 298.15K 下之密度與起泡點 .....	47
表 4-3 甲苯/氯苯系統文獻值 Tanaka (1976)與實驗值之比較(T=25°C)	

.....	48
表 4-4 丙二醇/碳酸丙烯酯系統之過剩容積(20、25、30°C)	
丙二醇(1)-碳酸丙烯酯(2), $V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol).....	49
表 4-5 碳酸二乙酯/丙二醇系統之過剩容積(20、25、30°C)	碳
酸二乙酯(1)-丙二醇(2), $V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol).....	50
表 4-6 乙醇/碳酸二乙酯系統之過剩容積(20、25、30°C)	乙醇
(1)-碳酸二乙酯(2), $V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol).....	50
表 4-7 乙醇/碳酸丙烯酯系統之過剩容積(20、25、30°C)	
乙醇(1)-碳酸丙烯酯(2), $V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol).....	51
表 4-8 乙醇/丙二醇系統之過剩容積(20、25、30°C)	乙醇
(1)-丙二醇(2), $V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol).....	51
表 4-9 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統之過剩容積(20、25、30°C)	
碳酸二乙酯(1)-碳酸丙烯酯(2), $V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol).....	52
表 4-10 丙二醇/碳酸丙烯酯系統之密度(20、25、30°C)	
丙二醇(1)-碳酸丙烯酯(2), $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ).....	52
表 4-11 碳酸二乙酯/丙二醇系統之密度(20、25、30°C)	
碳酸二乙酯(1)-丙二醇(2), $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ).....	53
表 4-12 乙醇/碳酸二乙酯系統之密度(20、25、30°C)	乙
醇(1)-碳酸二乙酯(2), $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ).....	53
表 4-13 乙醇/碳酸丙烯酯系統之密度(20、25、30°C)	

乙醇(1)-碳酸丙烯酯(2), $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ).....	54
表 4-14 乙醇/丙二醇系統之密度(20、25、30°C)	
乙醇(1)-丙二醇(2), $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ).....	54
表 4-15 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統之密度(20、25、30°C)	
碳酸二乙酯(1)-碳酸丙烯酯(2), $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ).....	55
表 4-16 各系統過剩容積 Redlich-Kister 模式之擬合結果.....	
表 5-1 甲苯/氯苯系統文獻值 Tanaka (1976)與實驗值之比較(T=25°C) .....	80
表 5-2 碳酸二乙酯(1)/丙二醇(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 NRTL 模式擬合值之比較.....	81
表 5-3 碳酸二乙酯(1)/丙二醇(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Wilson 模式擬合值之比較.....	82
表 5-4 碳酸二乙酯(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗 值與 NRTL 模式擬合值之比較.....	83
表 5-5 碳酸二乙酯(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗 值與 Wilson 模式擬合值之比較.....	84
表 5-6 碳酸二乙酯(1)/乙醇(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 NRTL 模式擬合值之比較.....	85
表 5-7 碳酸二乙酯(1)/乙醇(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Wilson 模式擬合值之比較.....	86

表 5-8 乙醇(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 NRTL 模式擬合值之比較 .....	87
表 5-9 乙醇(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Wilson 模式擬合值之比較 .....	88
表 5-10 乙醇(1)/丙二醇(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 NRTL 模式擬合值之比較.....	89
表 5-11 乙醇(1)/丙二醇(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Wilson 模式擬合值之比較.....	90
表 5-12 丙二醇(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 NRTL 模式擬合值之比較 .....	91
表 5-13 丙二醇(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Wilson 模式擬合值之比較 .....	92
表 5-14 碳酸二乙酯(1)/丙二醇(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Redlich-Kister 經驗式擬合值之比較.....	94
表 5-15 碳酸二乙酯/丙二醇 Redlich-Kister 經驗式迴歸所得之參數 .....	95
表 5-16 碳酸二乙酯(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗 值與 Redlich-Kister 經驗式擬合值之比較.....	96
表 5-17 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯 Redlich-Kister 經驗式迴歸所得之 參數.....	97

表 5-18 碳酸二乙酯(1)/乙醇(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Redlich-Kister 經驗式擬合值之比較.....	98
表 5-19 碳酸二乙酯/乙醇 Redlich-Kister 經驗式迴歸所得之參數	99
表 5-20 乙醇(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Redlich-Kister 經驗式擬合值之比較.....	100
表 5-21 乙醇/碳酸丙烯酯 Redlich-Kister 經驗式迴歸所得之參數 .....	101
表 5-22 乙醇(1)/丙二醇(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Redlich-Kister 經驗式擬合值之比較.....	102
表 5-23 乙醇/丙二醇 Redlich-Kister 經驗式迴歸所得之參數.....	103
表 5-24 丙二醇(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Redlich-Kister 經驗式擬合值之比較.....	104
表 5-25 丙二醇/碳酸丙烯酯 Redlich-Kister 經驗式迴歸所得之參數 .....	105
表 5-26 各系統 Redlich-Kister、Wilson、NRTL 之平均絕對偏差 .....	106
表 5-27 各系統 Redlich-Kister、Wilson、NRTL 模式之預測標準差 .....	106

## 圖目錄

圖 1-1 以光氣製備碳酸二乙酯 .....	3
圖 1-2 以環氧乙烷路徑製備碳酸二乙酯 .....	3
圖 2-1 循環式汽液相平衡示意圖 (Cheng, 2002).....	6
圖 2-2 靜態式汽液相平衡示意圖 (Nelson, 2011) .....	7
圖 2-3 動態式汽液相平衡示意圖 (Mohamed, 2000).....	8
圖 2-4 批式熱卡計(Larkin and McGlashan, 1961) .....	14
圖 2-5 置換式熱卡計(Mrazek and Van Ness, 1961) .....	15
圖 2-6 流動式熱卡計(Ott, 1986) .....	16
圖 2-7 流動式熱卡計(Picker, 1974) .....	16
圖 2-8 Anton paar 管震盪式密度儀 .....	17
圖 2-9 偉士筏比重天平 .....	18
圖 3-1 汽相締合現象 .....	21
圖 3-2 動態再循環式相平衡裝置 .....	26
圖 3-3 甲醇(1)+碳酸二甲酯(2)系統之汽液相平衡圖，● 實驗數據; ○ 文獻數據.....	27
圖 3-4 碳酸二乙酯(1)+碳酸丙烯酯(2)系統汽液相平衡圖 .....	33
圖 3-5 碳酸二乙酯(1)+碳酸丙烯酯(2)系統汽液相平衡 T-x-y 圖 ....	33
圖 3-6 碳酸二乙酯(1)+丙二醇(2)系統汽液相平衡圖 .....	36

圖 3-7 碳酸二乙酯(1)+丙二醇(2)系統汽液相平衡 T-x-y 圖.....	36
圖 3-8 乙醇(1)+碳酸丙烯酯(2)系統汽液相平衡圖 .....	39
圖 3-9 乙醇(1)+碳酸丙烯酯(2)系統汽液相平衡 T-x-y 圖.....	39
圖 3-10 碳酸二乙酯(1)+碳酸丙烯酯(2)相平衡系統一致性檢驗圖	42
圖 3-11 碳酸二乙酯(1)+丙二醇(2)相平衡系統一致性檢驗圖 .....	42
圖 3-12 乙醇(1)+碳酸丙烯酯(2)相平衡系統一致性檢驗圖 .....	43
圖 4-1 DMA 4500 密度儀.....	47
圖 4-2 丙二醇/碳酸丙烯酯系統與 Redlich-Kister 經驗式之擬合 ...	56
圖 4-3 碳酸二乙酯/丙二醇系統與 Redlich-Kister 經驗式之擬合 ...	56
圖 4-4 乙醇/碳酸二乙酯系統與 Redlich-Kister 經驗式之擬合 .....	57
圖 4-5 乙醇/碳酸丙烯酯系統與 Redlich-Kister 經驗式之擬合 .....	57
圖 4-6 乙醇/丙二醇系統與 Redlich-Kister 經驗式之擬合 .....	58
圖 4-7 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統與 Redlich-Kister 經驗式之擬 合.....	58
圖 5-1 溶液分類圖 .....	65
圖 5-2 熱卡計內部裝置示意圖 .....	69
圖 5-3 熱卡計溫度變化圖 .....	70
圖 5-4 絕熱混合過程示意圖 .....	71
圖 5-5 熱卡計溫度變化圖 .....	72

圖 5-6 溫度變化圖 .....	73
圖 5-7 溫度變化圖 .....	74
圖 5-8 碳酸二乙酯/丙二醇系統之過剩熱焓( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) .....	81
圖 5-9 碳酸二乙酯/丙二醇系統之過剩熱焓( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) .....	82
圖 5-10 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統之過剩熱焓( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) .....	83
圖 5-11 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統之過剩熱焓( $T=25^{\circ}\text{C}$ ).....	84
圖 5-12 碳酸二乙酯/乙醇系統之過剩熱焓( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) .....	85
圖 5-13 碳酸二乙酯/乙醇系統之過剩熱焓( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) .....	86
圖 5-14 乙醇/碳酸丙烯酯系統之過剩熱焓( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) .....	87
圖 5-15 乙醇/碳酸丙烯酯系統之過剩熱焓( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) .....	88
圖 5-16 乙醇/丙二醇系統之過剩熱焓( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) .....	89
圖 5-17 乙醇/丙二醇系統之過剩熱焓( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) .....	90
圖 5-18 丙二醇/碳酸丙烯酯系統之過剩熱焓( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) .....	91
圖 5-19 丙二醇/碳酸丙烯酯系統之過剩熱焓( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) .....	92
圖 5-20 碳酸二乙酯/丙二醇系統與 Redlich-Kister 經驗式 .....	95
圖 5-21 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統與 Redlich-Kister 經驗式 .....	97
圖 5-22 碳酸二乙酯/乙醇系統與 Redlich-Kister 經驗式 .....	99
圖 5-23 乙醇/碳酸丙烯酯系統與 Redlich-Kister 經驗式 .....	101
圖 5-24 乙醇/丙二醇系統與 Redlich-Kister 經驗式 .....	103

圖 5-25 丙二醇/碳酸丙烯酯系統與 Redlich-Kister 經驗式 .....105

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

相平衡在化工領域為一基礎的科學，在理論分析與計算上雖顯得稍微抽象，但在實際應用卻是化工程序設計上一門不可或缺的學問。相平衡用於混合物的分離、物質純化、製程系統溫度維持、反應可行性及反應程度，因此在化工製程中無論是化學反應或是物理處理都必須有相平衡理論作為設計的依據。不僅如此，相平衡在分離程序的開發上有相當程度的幫助，例如反應蒸餾程序、超臨界流體萃取技術等都提供了實驗數據與理論上的依據以供設計之用。

在工業程序設計中，如在化工製程中的核心單元（分離器、反應器和蒸餾塔），量測混合物的焓值也是相當重要一環，欲將這些單元操作在合適的溫度下，須經由熱交換裝置的加熱或冷卻，而其熱交換負荷，則可由物流的焓值和物流流量的資料計算之。另外，製程模擬中需聯立求解的能量平衡式，都含有各物流的焓，或反應熱的數據，而這些物性在解聯立式之前，必須先行估算，因而量測準確的焓數據和選取可靠的焓計算模式，將有助於確保製程模擬與設計的可靠度。

依據熱力學原理可推導出成分  $i$  之部分莫耳過剩焓（partial molar excess enthalpy）與該成分之活性係數關係為：

$$\overline{H}_i^E = -RT^2 \left[ \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (1)$$

如(1)式顯示部分莫耳過剩焓的大小，可反應活性係數對溫度變化的敏感度，且基本上不同溫度下的汽液相平衡數據，也可透過上式的關係進一步推算其過剩焓值；亦或是可由過剩焓值找出活性係數模式的參數值，再用以估算混合物汽液相平衡的性質，如可以利用過剩焓數據，尋求狀態方程式的雙成份交互作用參數值（binary interaction parameter），再用該狀態方程式計算混合物的其它熱力性質。

除了上述的相平衡、過剩焓之外，過剩容積於化工領域也是一基礎的知識，物質混和後的體積理論在工程上是重要的觀點，此論點不僅適用於溶質與溶質和溶劑與溶劑之間的交互作用，同時也能解釋溶液組成中因相異分子而產生之莫爾體積與自由體積的差異。此外，各個溫度下所產生的密度皆可推導出有用的資料訊息，例如過剩莫爾容積或是偏莫爾容積，在工程設計與後續的操作上這理論為一大重要之學問。

## 1.2 研究動機

碳酸二乙酯(Diethyl carbonate)是碳酸酯中重要的品項之一，有著廣泛的用途，碳酸二乙酯的主要製備方式有三種，氧化羰化法(oxidative carbonylation)、光氣法(phosgenation)以及酯交換法(Transesterifi-

ation)。氧化羰化法不僅設備複雜，且轉換效率低，已逐漸趨於淘汰，光氣法由於使用原料光氣具有劇毒，且中間產物有強烈的腐蝕性，亦面臨淘汰的邊緣。

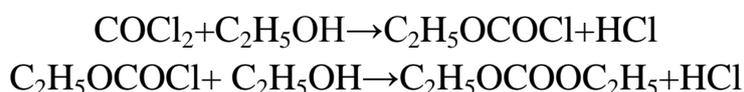


圖 1-1 以光氣製備碳酸二乙酯

酯交換法根據原料的不同又再可分為三種製備方法：碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate)和碳酸丙烯酯(propylene carbonate)。第一種方法乃以碳酸二甲酯和乙醇反應合成碳酸二乙酯的過程，該反應是平行的可逆反應，存在著嚴重的選擇性問題，碳酸二甲酯會有很大一部分轉化為碳酸甲乙酯(ethyl methyl carbonate)，因而浪費了原料及能量，同時副產物為市場上供大於求的甲醇，此製備法在經濟上非常不具競爭力。酯交換的另外兩種製備方式是以二氧化碳為原料，先與環氧乙(丙)烷反應為碳酸乙(丙)烯酯，最後與乙醇酯交換後形成所需產物碳酸二乙酯及副產物乙(丙)二醇，反應式如下(以環氧乙烷(epoxyethane)路線為例)：

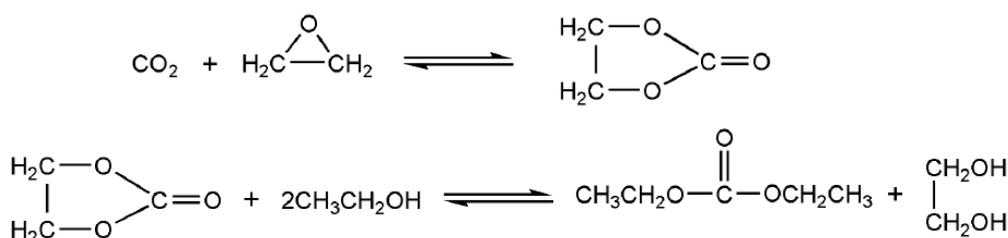


圖 1-2 以環氧乙烷路徑製備碳酸二乙酯

由此可見，以碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯為原料，合成碳酸二乙酯之製備方法幾乎可視為一綠色製程。由於文獻中已有學者針對碳酸乙烯酯交換法做了相關之研究，碳酸丙烯酯交換法文獻數據較為缺乏，因此吾人選擇以此系統為探討對象，並進行了汽液相平衡、過剩熱焓、過剩容積等一系列之實驗量測。

### 1.3 論文組織與架構

本論文的內容主要分為五章，第一章緒論部份，針對本研究之緣起作一說明；第二章則是對汽液相平衡、過剩熱焓與過剩容積作一概要性簡介；第三章則涵蓋本研究之實驗方法與步驟，並且詳細介紹了實驗裝置；第四章為實驗結果與討論，歸納整理實驗所得之數據；第五章是將汽液相平衡實驗數據作一致性的探討，檢測模式為面積測試；第六章則為結論及未來展望部分，為本研究之總結以及針對未來值得探討的方向提出建議。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 汽液相平衡量測方法

相平衡理論發展至今已有了相當長的時間了，經過各國學者研究發展與推陳出新，依據不同需求的條件下，相平衡實驗設備大致發展為以下幾種類型，其可分為循環式(circulation type)、靜態式(static type)、流動式(flow type)，依據量測方式與量測條件來考量，則可分為定壓與定溫兩大類型，上述之量測方法各有其優缺點，故選用何種系統，應視其所量測之系統而異。

#### 2.1.1 循環式汽液相平衡

循環式的裝置可適用於液-液或汽-液系統的相平衡量測上，此類型之裝置乃結合流動式與靜態式裝置所改良設計出之方法，於化工領域已行之有年，吾人概舉一項與本研究相異之實驗方法做介紹，本研究之量測方式於後段會再做更詳細的討論。圖 2-1 為循環式汽液相平衡示意圖，其實驗條件操作於高壓下，將溶質與溶劑引入平衡槽中，利用高壓幫浦不斷地將溶質與溶劑於管路中循環，確定管路中溶質與溶劑達到平衡後，再取樣進行分析的步驟，其優點為循環良好且時間長的情況下，可百分之百的確定溶質與溶劑能達到平衡狀態，且由於溶質與溶劑皆於管路中循環，其藥

劑需求量可大大降低，最後此系統因操作簡易故其壓力控制相對穩定；缺點為取樣時間過長、設備較為複雜且設計不易、高壓操作需特製不鏽鋼裝置耗費較高，此方法也無法分析多樣共存系統，必須加以修正實驗裝置方能使用。

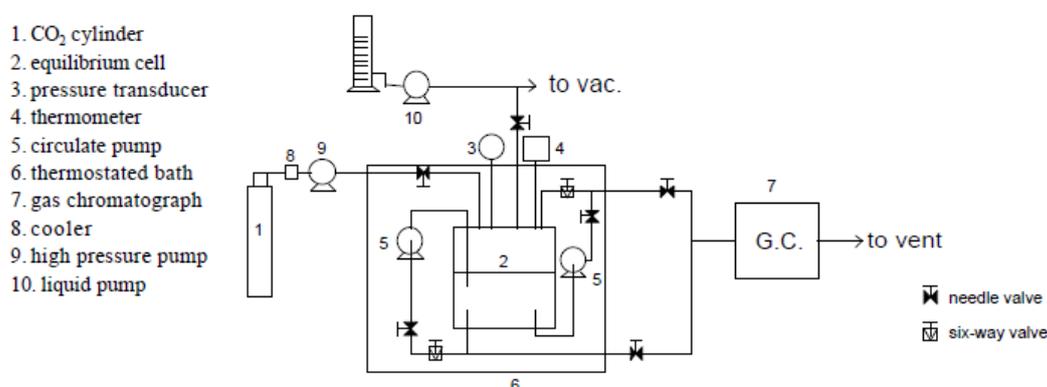
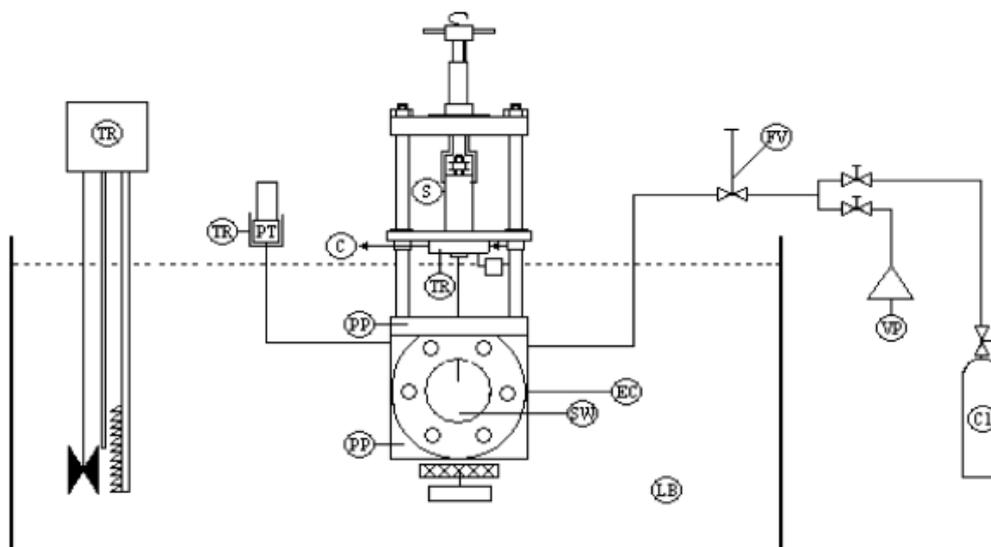


圖 2-1 循環式汽液相平衡示意圖 (Cheng, 2002)

### 2.1.2 靜態式汽液相平衡

Robert 和 Pierotti (1963)指出，在靜態式相平衡裝置下，對汽液平衡的計算過程中，汽相組成不做分析時，可由 P-T-x 推算汽相組成，從而克服了取樣偏離平衡所帶來的困難及測定不準之問題。早期高壓相平衡大多採靜態法，直至七十年代才陸續有學者操作低壓相平衡於靜態法。圖 2-2 為靜態式汽液相平衡示意圖，一般將平衡槽設置於恆溫裝置中，使其保持恆溫，隨後將混合後之藥品注入平衡槽內，控制於一測定壓力後開始攪拌槽內藥品，一段時間後平衡槽內汽液相逐漸

接近平衡，當溫度壓力不再改變時即達平衡狀態。該方法的優點為裝置耐壓，可操作的壓力範圍廣泛，密封問題相對較容易解決，且裝置製造相對容易；最大缺點為靜態式平衡循環較差，平衡所需時間相較於其他方式則長上許多。



(C, carrier gas ; EC, equilibrium cell ; S, sampler ; FV, feeding valve ; LB, liquid bath ; PP, platinum probe ; C1, component 1 cylinder ; PT, pressure transducer ; SW, sapphire window ; TR, thermal regulator ; VP, vacuum pump)

圖 2-2 靜態式汽液相平衡示意圖 (Nelson, 2011)

### 2.1.3 流動式汽液相平衡

流動式的裝置適用於汽-液或液-液相平衡測定，如 Mohamed, (2000)所使用，其特點是在物流的流動過程中建立兩相的平衡，有較大的接觸面積，可大大縮短平衡時間。圖 2-3 為動態式汽液相平衡示

意圖，溶質與溶劑分別由各自的儲存槽中流出，而後經過一混合槽，再經預熱、進入平衡槽中，平衡後的汽相由槽之上部取出，液相由槽之下部取出，分別冷凝後再進行取樣分析。流動式相平衡最大的優點為：相較其他平衡法，此法平衡時間最短且有最高之操作效率，又因停留時間短，故可大大降低熱敏感物質之熱分解現象，取樣量還可依循溶質之溶解度大小作彈性的調整；流動式相平衡實驗過程兩相藥品不斷的輸入又輸出，造成了藥品消耗量龐大的缺點，又因不斷流動的情況下壓力穩定性較差。設備複雜、操作不易、耗費昂貴、技術較高，為此方法最大的缺陷。

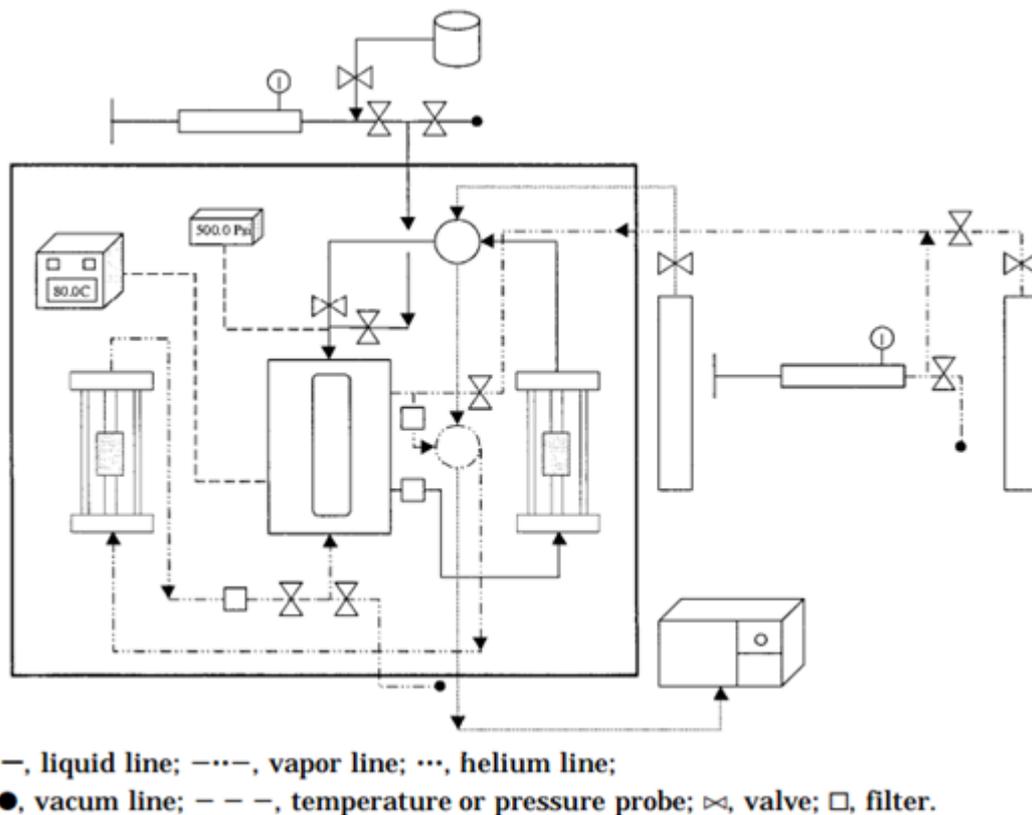


圖 2-3 動態式汽液相平衡示意圖 (Mohamed, 2000)

## 2.2 過剩熱焓量測方法

過剩熱焓數據在程序模擬及熱交換器的設計是不可缺少的，在製程模擬解能量平衡式時，需先估算各種物流之熱焓值，而在熱交換器的設計中，也需要物流之熱焓值及物流流量來計算熱交換負荷，以達成加熱或冷卻的需求。由過剩熱焓的數據也可以幫助了解同類分子之間和異類分子之間交互作用的情況，另外，過剩熱焓的數據也可用來訂定各種熱力學模式的交互作用參數，甚至訂定基團貢獻模式中的基團與基團之間交互作用參數值。在充分了解過剩熱焓之重要性後，吾人將於本節探討幾種常見之熱卡計。

### 2.2.1 熱卡計的種類

#### 1. 反應熱卡計(reaction calorimeter)

反應熱卡計是一種在絕熱容器中發生化學反應的熱卡計。反應熱將被測量，而且所有的熱變化量可以經由熱流對時間變化圖中，曲線下的面積積分求得。因為在工業製程上工程師必須將溫度控制在定溫，所以這是在工業上測量熱的標準方式。對於決定化學製程的最大熱釋放速率以及追蹤整體反應的動力學也可利用反應熱卡計進一步求得。通常有兩種常見的方法來測量反應熱卡計中的熱：

## A. Heat flow calorimetry :

由偵測冷卻/加熱夾套控制程序的溫度，來量測熱傳流體以及程序流體間溫度的熱流：

$$Q = UA(T - t)$$

Q 是過程中加熱(冷卻)所需的能量(W),

U 是總包熱傳係數( $W/m^2K$ ),

A 是熱傳面積( $m^2$ ),

T 是程序溫度(K),

t 是夾套溫度(K)

Heat flow calorimetry 准許使用者測量當程序溫度在控制值的熱，然而它是一種很困難的技術而且也不是特別的準確。U 值必須經由實驗而事先決定，而且產品組成、液面高度、程序溫度或是黏度等變動都會擾亂其校正值。變動的“heat flow”技術也被稱為功率補償式熱卡計(power compensation calorimetry)。這方法使用冷卻夾套操作控制流動以及溫度，利用電熱功率來調整過程溫度，當實驗一啟動，電熱以及冷卻動力就進行平衡。過程中熱負載會改變，電力也會跟著改變以維持適合的程序溫度。在過程中熱會被釋放或吸收，由初始電力以及量測電力時兩者之間的差異做決定是吸熱或放熱。“power compensation”比“heat flow calorimetry”更容易建立起來，但是它

也受到相似的限制，亦即產品組成、液面高度、過程溫度或是黏度等亦會擾亂其校正值。

## B. Heat balance calorimetry :

由偵測冷卻/加熱夾套控制程序的溫度，並利用熱傳流體來量測熱的獲得或散失：

$$Q = m_s C_{ps} (T_0 - T_i)$$

$Q$  是過程中加熱(冷卻)所需的能量(W),

$m_s$  是熱傳流體的質量流率(kg/s),

$C_{ps}$  是熱傳流體比熱(J/(kg K)),

$T_i$  是熱傳流體進口溫度(K),

$T_0$  是熱傳流體出口溫度(K)

就原理上 Heat balance calorimetry 是個理想的量測方式，因為藉由熱傳流體進出系統的熱皆透過冷卻/加熱夾套所量測，可以免除功率補償式熱卡計 (power compensation calorimetry) heat flow calorimetry 校正時所遇到的問題。但可惜的是這方法在傳統的批示容器中無法良好的運作，因為當冷卻/加熱夾套有大量的熱轉移時，其熱信號是難解的。近來發展一種 calorimetry 是固定冷卻/加熱夾套的流通量，能改變夾套的幾何系統並且可以利用夾套控制溫度在定溫下，這些反應熱卡計的設計趨向於使用更簡單以及具有更廣大的適用

性。

## 2. Bomb calorimeter :

Bomb calorimeter 是一種定容的熱卡計，一般使用在測量特定反應中的燃燒熱，此熱卡計在測量時必須要能承受住很大的壓力，當燃料被點燃時，將會加熱週遭環境的空氣，空氣會膨脹且經由管子逸散到熱卡計外部，而當燃氣經由銅管逸散到外部時同時也會加熱銅管外的水。經由水溫的改變就可計算出其熱量。在最近熱卡計的設計中，整個 bomb 利用過量純氧增壓並且包含已知量的燃料，將其置放於已知量的水中然後點燃。在 bomb 中含有燃料、氧氣形成一個封閉系統。因為燃燒熱釋放提高了 bomb、內容物以及週遭水的溫度。藉由上升水溫精確的量測，可計算出燃燒燃料所發出的能量。

## 3. 定壓熱卡計(constant-pressure calorimeter) :

定壓熱卡計(constant-pressure calorimeter)常用來測量大氣壓下溶液中發生反應的焓值改變量，所謂的 coffee-cup calorimeter 就是一個例子，它是由兩套苯乙烯泡棉杯(Styrofoam cup)以及溫度計和攪拌桿所組成。內部的杯子裝有啟動反應發生的溶液，而外部的杯子提供絕熱的功能。

## 2.2.2 量測過剩熱焓之熱卡計類型

### 1. 批式型熱卡計 (batch calorimeter) :

此種方法是採用絕熱方式，然後藉由介質的比熱值、溫度改變量與混合物的混合量，推算固定組成下之過剩焓值。不同位置的熱感器用來量測溫度的變化量，以取得混合熱數據。容器內藥品卸除後，可再重新裝填、混合，以獲取另一組成的混合熱數據。此種熱卡計雖然構造簡單、造價便宜，但因每一組成的量測均須重新卸料、裝填，所以費時且消耗大量藥品。

以 Larkin and McGlashan (1961) 的批示熱卡計為例。圖 2-4 熱卡計上部為一個 A、B 兩獨立空間的玻璃容器，此容器中注滿水銀，兩藥品經由注射孔於 F 點分別注入 A、B 兩區域，取代原先於兩區的水銀。裝置建立於一個恆溫且真空的系統中，當兩藥品達熱平衡後，容器選轉 180 度使兩藥品混合，溫度的變化由  $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_4$  四支溫度計所測量，最後計算出系統之過剩熱焓。

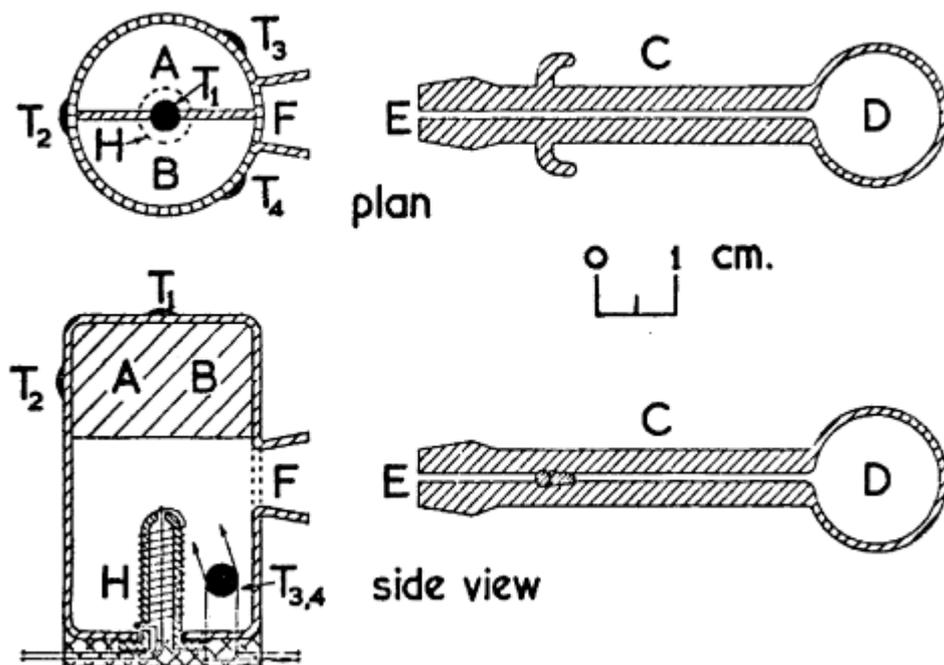


圖 2-4 批式熱卡計(Larkin and McGlashan, 1961)

2. 置換式熱卡計 (displacement calorimeter) :

為了改善批式熱卡計的缺點，Mrazek and Van Ness (1961) 提出一種只適用於混合時發生吸熱效應的置換式熱卡計。如圖 2-5，第一種成分先置放於上方裝有一活塞 B 的 A 容器中，其活塞的作用在於避免藥品產生蒸氣而讓藥品散失掉，第二種成分置於 C 容器，然後藉由水銀的重力，經由 E 槽進入 A 容器與另一成份混合。連續添加第二種成份並進行相同量測程序，則可以獲取不同組成的過剩焓值。若更換不同成份於相異容器中，則可量取另一半組成的實驗值，而獲取整個組成範圍的數據。為了使此種熱卡計可同時適用於量取混合時吸熱或放熱的狀況，Winterhalter and Van Ness (1966) 在熱卡計中加

入了一組熱電子式冷卻裝置，以便能量取混合時的放熱值。置換式熱卡計除了可節省藥品外，其熱散逸控制也較佳，準確度也較批式熱卡計高，唯其受裝置設計上的限制，無法量測高溫、高壓下的混合熱。

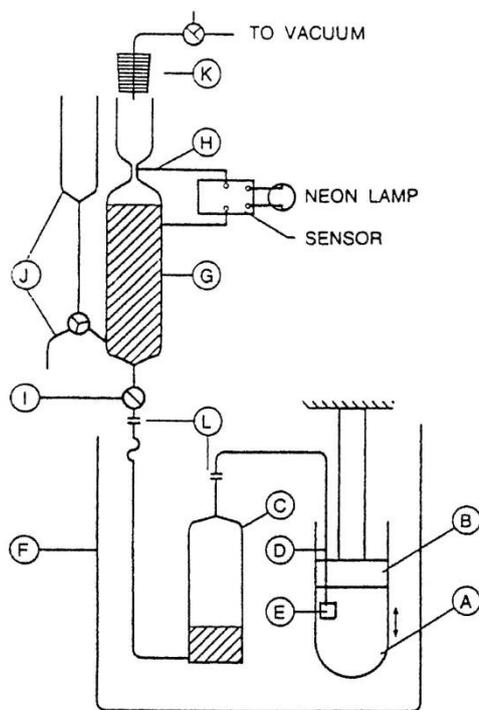


圖 2-5 置換式熱卡計(Mrazek and Van Ness, 1961)

### 3. 流動式熱卡計 (flow calorimeter) :

為改善批式與置換式熱卡計無法量測高溫或高壓下的過剩焓值，Ott et al. (1986) 與 Picker (1974) 提出了如圖 2-6、2-7 的流動式熱卡計，此種熱卡計除了可量取高溫或高壓下的過剩熱焓值外，也可同時用於汽相或液相混合物系統的量測，為其因屬於連續式的操作，故需耗用大

量的試藥。以 Ott et al. (1986) 為例，兩股藥品由入口流入，初始，為兩獨立物流，之後合而為一，混合也由此開始發生，混合之藥品流經纏繞於恆溫圓柱上的迴圈，如此能延長混合的時間以達到完全混合最後混合液由出口流出。

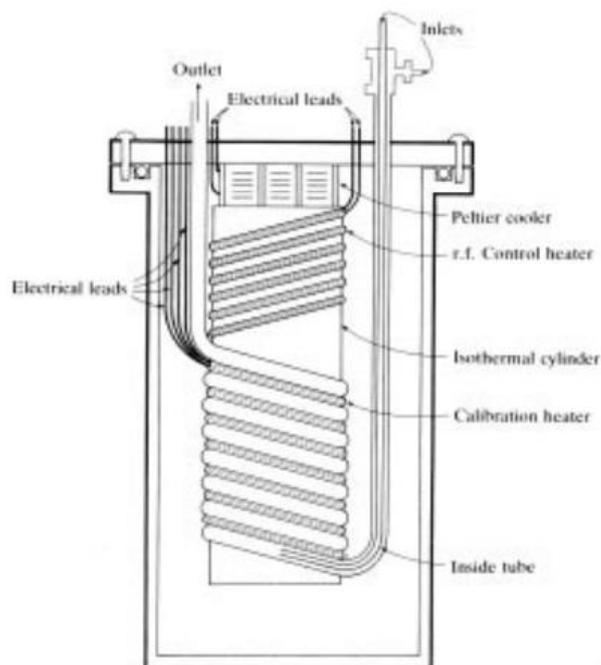


圖 2-6 流動式熱卡計(Ott, 1986)

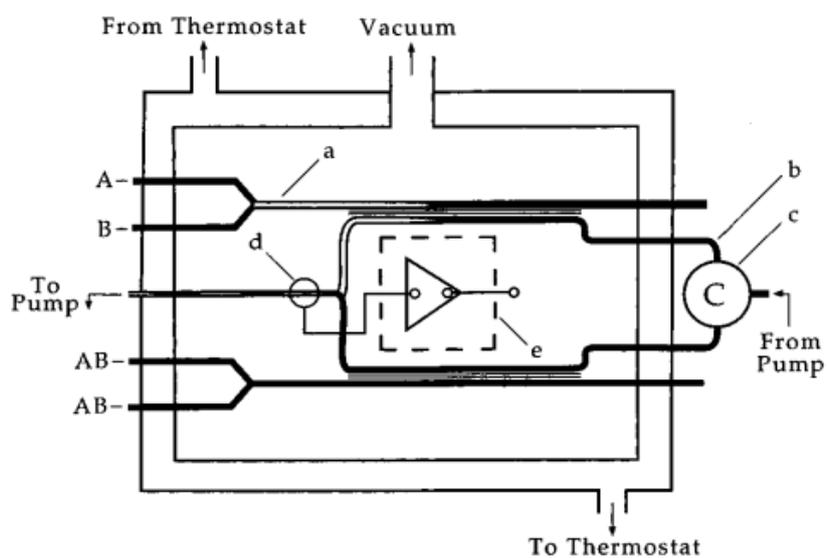


圖 2-7 流動式熱卡計(Picker, 1974)

## 2.3 過剩容積量測方法

過剩容積乃藉由物質密度所推算之數值，吾人將於本章節介紹幾種量測密度之方式。測量液體密度之種類方法甚多，例如：管震盪法 (Vibrating tube)、比重瓶法 (Pycnometer) 與比重天平法 (Specific gravity balance)。

### 2.3.1 管震盪法

測定原理是依據 Anton Paar 公司於 1968 年發明首創的 U 型管振盪原理 (U-tube oscillation) 來推算液體密度，機械震盪式的密度儀可用來量測液體或是氣體的密度，藉由量測分子震動的週期，並以校正方程式適當的計算出液體的密度，因備有自動恆溫系統，可精確的控制量測溫度，完全可以取代傳統密度或比重的方法，成為目前最普遍的量測方式。首先將樣品打入 U 型管中，如圖 2-8，並由觀測口確定管內沒有任何空氣泡，以避免量測時的誤差，儀器藉由彈簧元件震動 U 型管，後計算出樣品之密度。

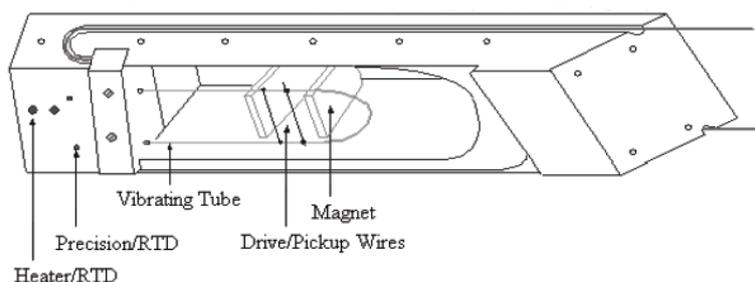


圖 2-8 Anton paar 管震盪式密度儀

### 2.3.2 比重瓶法

比重瓶為一個固定容積的玻璃瓶，形狀類似於燒瓶，又分為普通比重瓶和精密比重瓶兩種，普通比重瓶具磨砂口且瓶蓋有一磨細管通道，精密比重瓶則附上一溫度計。進行量測密度前，量測乾燥比重瓶之空瓶重( $W_0$ )與裝滿純水後的瓶重( $W_1$ )，利用純水之密度( $\rho_w$ )之數據推算所需溫度下的空瓶體積( $V_0$ )；將待測溶液注滿此比重瓶，測量其重量( $W_2$ )，其計算方程式如(2-1)、(2-2)：

$$V_0 = \frac{W_1 - W_0}{\rho_w} \quad (2-1)$$

$$\rho = \frac{W_2 - W_0}{V_0} \quad (2-2)$$

### 2.3.3 比重天秤法

圖2-9為偉士筏比重天平(Westphal Specific gravity balance)，將樣品放在右邊的量筒中，待天平沉引物放入後，調整天秤平衡即可讀出比重。

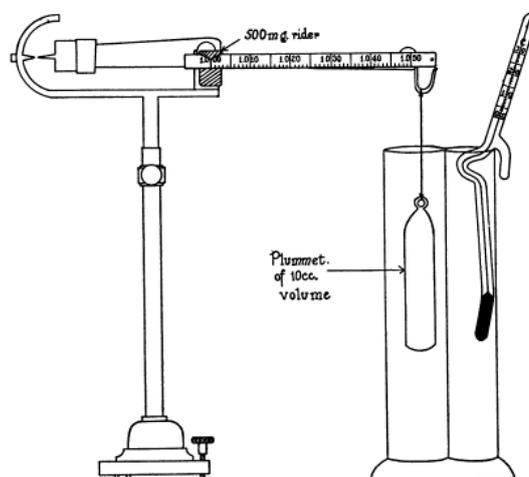


圖 2-9 偉士筏比重天平

## 第三章 汽液相平衡

### 3.1 汽液相平衡理論

汽液相平衡是指純物質或混合物的汽相與液相共存時達到的平衡狀態，當達成汽液相平衡時，在固定的溫度與壓力之下，兩相中的各成份的逸壓  $f_i$ (fugacity) 會相等：

$$f_i^V = f_i^L \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3-1)$$

而各成份之汽相與液相之逸壓  $f_i^V$  與  $f_i^L$  又可分別表示為

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P \quad (3-2)$$

$$f_i^L = x_i \phi_i^L \quad (3-3)$$

其中  $\phi_i^V$  與  $\phi_i^L$  分別為成份  $i$  在汽相與液相之逸壓係數(fugacity coefficient)，理論上汽相逸壓係數可由狀態方程式求得，如(3-4)所示，其中  $\bar{V}_i$  為成份  $i$  的部份莫耳體積

$$\ln \phi_i^V = \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3-4)$$

而本研究中因系統含極性物質，故液相逸壓  $f_i^L$  可經由活性係數來求得

$$f_i^L = \gamma_i x_i \phi_i^0 P_i^0 (PF)_i \quad (3-5)$$

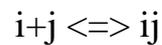
其中  $\gamma_i$  為成份之活性係數， $\phi_i^0$  為純成份  $i$  之液相逸壓係數， $P_i^0$  為成份  $i$  之飽和蒸汽壓， $(PF)_i$  為Poynting因子：

$$(PF)_i = \exp \left( \int_{P_i^0}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \right) \quad (3-6)$$

假若汽液相平衡在低壓下達到，則 $(PF)_i$ 會趨近於1，而汽相逸壓係數亦趨近於1，因此結合(3-1)至(3-5)式可推導出一低壓下之汽液相平衡關係：

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^0 \quad (3-7)$$

若汽相組成中含有強締合性(strong association)的羧酸時，則可用化學理論(Chemical theory)來處理。因為汽相中若含有羧酸，容易使得兩個酸分子間會形成一對穩定的氫鍵，及兩個單體(monomer)酸分子會形成一個雙體(dimer)酸分子，如圖3-1所示，Prausnitz et al.(1980)對此時汽相的逸壓係數採用化學平衡的熱力學觀念表示，具有強締合性的分子可形成雙體，其結合平衡式如：



其中i與j可為不同單體分子，亦可為同種單體分子，因強締合性而形成雙體ij，對此雙體結合成之雙聚化(dimerization)平衡常數 $K_{ij}$ 可表示為

$$K_{ij} = \frac{f_{ij}}{f_i f_j} = \frac{P Z_{ij} \phi_{ij}^v}{P^2 Z_i Z_j \phi_i^v \phi_j^v} \quad (3-8)$$

其中 $f$ 為單體或雙體真實分子(true molecular species)的逸壓， $z_i$ 為成分i之真實莫爾分率(true mole fraction)， $\phi_i^v$ 為真實分子i的逸壓係數，而 $P$ 為系統總壓。Nothangel et al. (1973)提出成分i的逸壓係數可為

$$\phi_i^v = \frac{z_i \phi_i^{v'}}{y_i} \quad (3-9)$$

其中 $z_i$ 乃對於成分*i*實際存在之單體而言，而 $y_i$ 為假設忽略結合現象之成分*i*的莫爾分率。故預計算逸壓係數 $\phi_i^v$ ，則要先求得真實分子的逸壓係數 $\phi_i^{v'}$ 及真實分子的莫爾率 $z_i$ 。

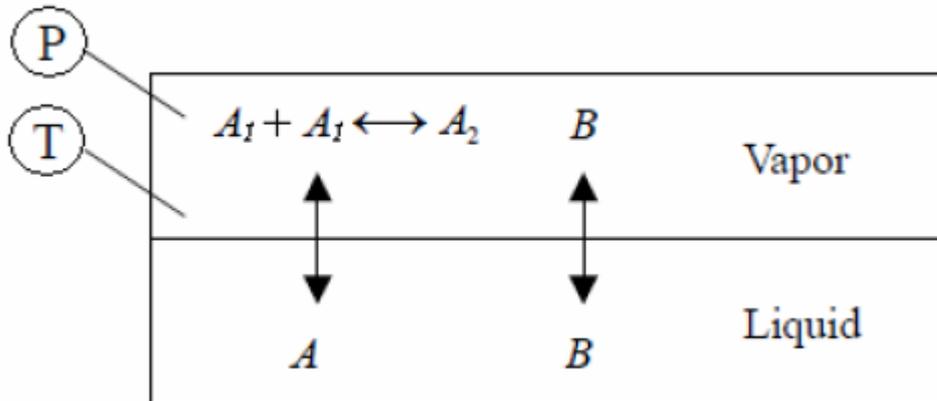


圖 3-1 汽相締合現象

對於計算真實分子的逸壓係數 $\phi_i^{v'}$ ，根據Hayden and O'Connell (1975)利用路易士逸壓規則(Lewis fugacity rule)，假設在汽相中成分*i*在混合物中的逸壓與其汽相莫爾分率成正比，其比例常數為在與混合物相同溫度與壓力下純成分*i*的汽相逸壓，可得*i*的真實莫爾分率 $z_i$ ；每個單體的逸壓係數可由維里係數求得：

$$\ln \phi_i^{v'} = \frac{B_i^F P}{RT} \quad (3-10)$$

其中 $B_i^F$ 為成分*i*之第二維里係數(second virial coefficients)的自由貢獻項(free contribution term)。

將式(3-8)與質量均衡( $\sum Z=1$ )聯立，可求得各成分*i*的真實莫爾分率 $z_i$ ；

每個單體或雙聚體的逸壓係數均根據路易士逸壓規則計算。對於(3-8)之雙聚體結合平衡常數 $K_{ij}$ 可由下式求出：

$$K_{ij} = \frac{-B_{ij}^D(2-\delta_{ij})}{RT} \quad (3-11)$$

其中 $\delta_{ij}$ 為Kronecker delta函數( $i \neq j, \delta_{ij}=0, ;i=j, \delta_{ij}=1$ )， $B_{ij}^D$ 為第二維里係數雙結合貢獻相(dimerization contribution)。最後，便可將計算得的 $\phi_i^v$ 和 $z_i$ 再帶入(3-9)式中，即可求出具有強締合性之成分 $i$ 的逸壓係數 $\phi_i^v$ 。

### 3.2 $G^E$ (excess Gibbs energy)模式

活性係數的計算通常以過剩吉布斯自由能(excess Gibbs energy)運算求得，最初方式是以經驗式來描述活性係數，如Redlich-kister經驗方程式，但這類模式由於形式簡單，只適用於分子大小、形狀、化性相似之混和物，各學者發展出半理論式以解決之。

Wilson (1964)認為混和物系統中若含有極性分子，系統之局部濃度會因分子交互作用力而受到影響，進而改變分子的排列組成，使該系統的整體濃度與局部濃度有所改變。其發展出Wilson模式，此系統只需要一組二元參數，適用於含有氫鍵之非極性分子或是極性分子系統，但缺點為無法應用於液液相平衡。此缺點後來被其他學者所提出的TK-Wilson、修正Wilson方程式所克服。

Renon and Prausnitz (1968)依據局部組成的概念，發展出了NRTL(Non-Random Two-Liquid)模式，此模式可用於汽液相平衡，亦

可用於液液相平衡，但此模式對於二元系統，除了兩個交互作用參數之外尚需要一個非隨機因子。

Abrams and Prausnitz (1975)除了考慮到局部組成的影響，對於某些混和物系統之分子大小差異太大的問題，也出了修正的辦法，其認為分子大小不同對系統所構成的影響仍需要一組二元參數及純物質的性質，因此發表了可適用於汽液相平衡和液液相平衡之著名的UNIQUAC模式。

Fredenslund (1977)以UNIQUAC為基礎考慮各個基團的影響而提出了UNIFAC模式，此模式存在著一些無法解決的缺點，例如有相同基團而排列不同的同分異構物。

從上述幾種模式中，本研究之相平衡數據選擇以Carlson(1996)所建議之NRTL(Renon and Prausnitz, 1968)及UNIQUAC(Abrams and Prausnitz, 1975)活性係數模式來迴歸相平衡數據，其NRTL模式如下：

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (3-12)$$

其中

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3-13)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (3-14)$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0 \quad (3-15)$$

$$G_{ii}=G_{jj}=1 \quad (3-16)$$

此模式當中， $\alpha$  為給定或可調非隨機參數 (nonrandomness parameter)， $a_{ij}$ 、 $a_{ji}$ 、 $b_{ij}$  與  $b_{ji}$  為二元交互作用參數可迴歸而得。

UNIQUAC 模式如下：

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - q_i \ln t'_i - q_i \sum_j \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{t'_j} + l_i + q'_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (3-17)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k q_k x_k} \quad (3-18)$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_k q'_k x_k} \quad (3-19)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k r_k x_k} \quad (3-20)$$

$$l_i = 5(r_i - q_i) + 1 - r_i \quad (3-21)$$

$$t'_j = \sum_k \theta'_k \tau_{kj} \quad (3-22)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left( a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \right) \quad (3-23)$$

其中  $q_i$  為組成  $i$  之面積參數， $r_i$  為組成  $i$  之體積參數

此模式當中， $a_{ij}$ 、 $a_{ji}$ 、 $b_{ij}$  與  $b_{ji}$  為迴歸而得之參數。

### 3.3 汽液相平衡實驗之測量

#### 3.3.1 實驗藥品

本實驗使用之藥品與氣體如下：

表 3-1 實驗藥品與分析所用之氣體

藥品或氣體	純度(%)	製造廠商
碳酸丙烯酯 (Propylene carbonate)	99.5+	Acros有限公司
碳酸二乙酯 (Diethyl carbonate)	99+	Alfa Aesar有限公司
丙二醇(Propylene glycol)	99.5	Sigma-Aldrich有限公司
乙醇(Ethanol)	99.9	Sigma-Aldrich有限公司
氫氣(H)	99.5+	東洋氣體儀器公司
氦氣(He)	99.5+	東洋氣體儀器公司
空氣(Air)	-	東洋氣體儀器公司

其中碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、丙二醇、乙醇為本研究主要之藥品，氫氣為氣相層析儀之carrier gas，並使用氫氣及空氣作為火焰離子偵測器之燃燒氣體。

#### 3.3.2 實驗裝置

欲取得相平衡數據，通常可透過文獻資料取得，這是最直接迅速

的方法，但文獻資料仍有限，故常需依靠實驗方式來獲得相平衡數據。為了確保實驗進行中可以在相平衡達到時取樣，吾人使用動態再循環式實驗裝置，如圖3-2所示，實驗之前也須進行反應平衡時間測試來確定反應平衡時間，為避免在平衡槽內產生汽相冷凝情形，此裝置中平衡槽部分使用真空玻璃夾套，並在表面鍍上水銀，以減少平衡槽中的熱散失，並使用兩組溫度計，分別對於汽相與液相的溫度作準確的量測，待其平衡後可取得液相、汽相冷凝液，再利用汽相層析儀來進行組成分析。

而此裝置使用上有幾種限制，第一種限制為裝置上之 Teflon 閥件溫度不可超過 250°C 以上；此外，使用此裝置在真空下進行實驗時，壓力不得低於 7 kPa，否則玻璃會有碎裂之危險。

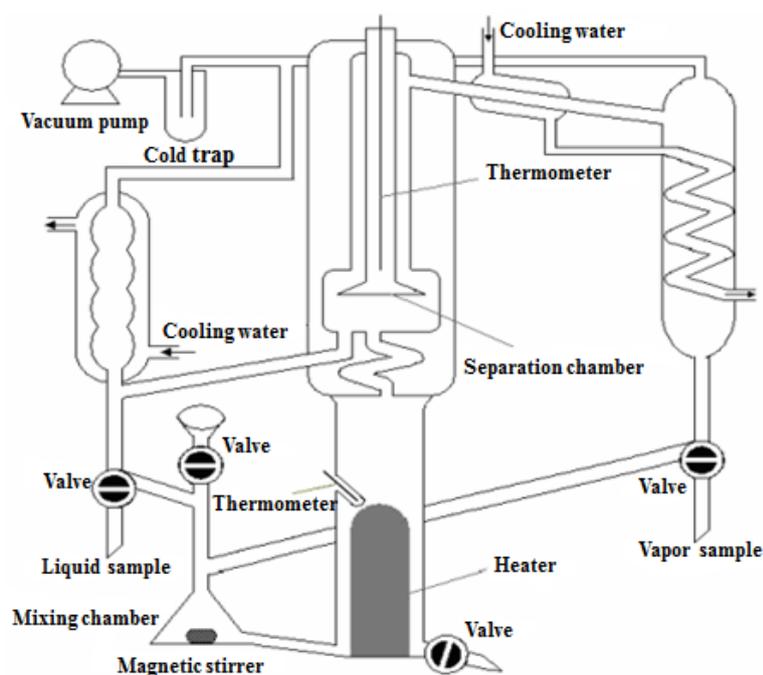


圖 3-2 動態再循環式相平衡裝置

### 3.3.3 儀器校正與藥品物性測量

在汽液相平衡實驗前，吾人先進行了藥品的密度與泡點之物性測量以及儀器的校正，以提高相平衡實驗的準確性。

表 3-2 實驗藥品於 298.15K 下之密度與泡點

藥品	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}(298.15\text{K})$		$T_b / ^\circ\text{C}$	
	exp.	lit.	exp.	lit.
EtOH	0.7853	0.7852 <sup>(ref.4)</sup>	78.3	78.29 <sup>(ref.4)</sup>
DEC	0.9690	0.96923 <sup>(ref.18)</sup>	126.8	126.8 <sup>(ref.14)</sup>
PG	1.0323	1.03277 <sup>(ref.19)</sup>	187.6	187.5 <sup>(ref.49)</sup>
PC	1.1976	1.1978 <sup>(ref.32)</sup>	241.7	241.9 <sup>(ref.22)</sup>

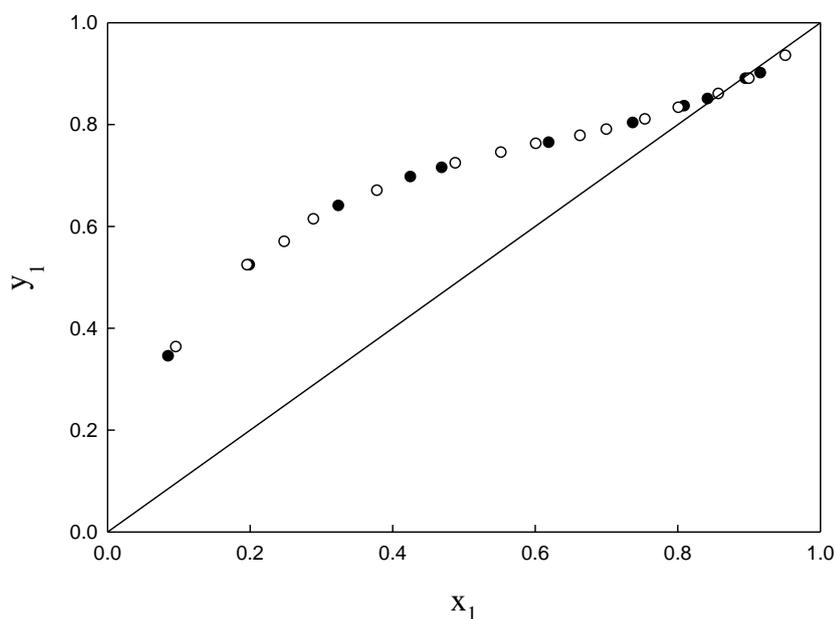


圖 3-3 甲醇(1)+碳酸二甲酯(2)系統之汽液相平衡圖，● 實驗數據；○ 文獻數據

### 3.3.4 汽液相平衡實驗數據

表 3-3~3-5 為碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯/丙二醇與乙醇/碳酸丙烯酯等三系統，於常壓下之汽液相平衡實驗結果。

表 3-3 碳酸二乙酯(1)+碳酸丙烯酯(2)系統之汽液相平衡實驗結果

$T^{\text{exp}} / K$	$P / kPa$	$x_1^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{exp}}$	$\gamma_1^{\text{exp}}$	$\gamma_2^{\text{exp}}$
505.1	101.32	0.0202	0.2210	1.1035	1.0022
494.5	101.31	0.0460	0.4145	1.1029	1.0049
484.4	101.31	0.0758	0.5623	1.0959	1.0056
476.5	101.32	0.1034	0.6570	1.0934	1.0067
465.3	101.30	0.1515	0.7630	1.0824	1.0097
455.0	101.31	0.2069	0.8363	1.0739	1.0149
448.9	101.31	0.2475	0.8712	1.0638	1.0163
442.3	101.30	0.2989	0.9033	1.0566	1.0152
437.4	101.32	0.3434	0.9226	1.0479	1.0202
431.8	101.31	0.4023	0.9415	1.0393	1.0274
423.7	101.31	0.5057	0.9631	1.0261	1.0455
417.8	101.31	0.5977	0.9755	1.0176	1.0612
412.2	101.31	0.7011	0.9847	1.0105	1.1052
407.5	101.31	0.8046	0.9915	1.0033	1.1305
405.7	101.30	0.8485	0.9938	1.0018	1.1450
403.7	101.31	0.8966	0.9961	1.0023	1.1431
401.4	101.31	0.9596	0.9986	1.0001	1.1546

表 3-4 碳酸二乙酯(1)+丙二醇(2)系統之汽液相平衡實驗結果

$T^{\text{exp}} / K$	$P / kPa$	$x_1^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{exp}}$	$\gamma_1^{\text{exp}}$	$\gamma_2^{\text{exp}}$
450.9	101.31	0.0253	0.2675	3.0673	1.0376
442.8	101.30	0.0505	0.4473	3.0596	1.0520
437.6	101.31	0.0707	0.5411	2.9725	1.0699
430.4	101.31	0.1061	0.649	2.8045	1.1001
424.5	101.32	0.1465	0.7266	2.6230	1.1200
418.8	101.31	0.2020	0.7838	2.3601	1.1771
412.7	101.30	0.3030	0.8454	1.9806	1.2251
409.5	101.31	0.3990	0.8713	1.6840	1.3452
407.5	101.31	0.5000	0.8894	1.4495	1.5137
405.6	101.31	0.6010	0.9061	1.2793	1.7149
404.6	101.30	0.7020	0.9246	1.1591	1.9512
403.3	101.30	0.7980	0.9325	1.0664	2.7265
402.4	101.32	0.8586	0.9474	1.0327	3.1567
401.7	101.32	0.8990	0.9601	1.0178	3.4478
401.3	101.31	0.9242	0.9685	1.0104	3.6931
400.9	101.31	0.9495	0.9747	1.0017	4.5355
400.4	101.31	0.9747	0.9875	1.0007	4.5580

表 3-5 乙醇(1)+碳酸丙烯酯(2)系統之汽液相平衡實驗結果

$T^{\text{exp}} / K$	$P / kPa$	$x_1^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{exp}}$	$\gamma_1^{\text{exp}}$	$\gamma_2^{\text{exp}}$
474.7	101.32	0.0120	0.6210	1.7134	1.0610
456.9	101.32	0.0200	0.7526	1.7847	1.1713
443.4	101.30	0.0280	0.8310	1.8914	1.2344
433.1	101.30	0.0360	0.8740	1.9673	1.3115
425.0	101.31	0.0440	0.9070	2.0374	1.2997
414.8	101.31	0.0574	0.9317	2.0875	1.4150
406.6	101.31	0.0720	0.9540	2.1300	1.3355
393.0	101.31	0.1149	0.9730	2.0198	1.4529
377.1	101.31	0.2068	0.9901	1.8912	1.2326
369.5	101.31	0.2988	0.9931	1.7018	1.4145
364.3	101.32	0.4022	0.9950	1.5240	1.5714
361.3	101.30	0.5057	0.9960	1.3538	1.7818
359.1	101.30	0.6091	0.9965	1.2203	2.2193
357.0	101.31	0.7126	0.9969	1.1294	2.9984
355.9	101.31	0.8045	0.9977	1.0440	3.4751
353.8	101.31	0.8965	0.9988	1.0168	3.8504
352.5	101.31	0.9540	0.9994	1.0057	4.6615

### 3.4 汽液相平衡數據迴歸

表 3-6~3-11 為碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯/丙二醇與乙醇/碳酸丙烯酯等三系統，於 NRTL、UNIQUAC 模式下之擬合結果。

表 3-6 碳酸二乙酯(1)+碳酸丙烯酯(2)系統之 NRTL 模式迴歸結果

$T^{\text{exp}} / K$	$T^{\text{cal}} / K$ (NRTL)	$y_1^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{cal}}$ (NRTL)	$\Delta T$	$\Delta y_1$
505.1	505.1882	0.2210	0.2210	0.0882	0.0001
494.5	494.6018	0.4145	0.4151	0.1018	0.0006
484.4	484.4448	0.5623	0.5639	0.0448	0.0016
476.5	476.5042	0.6570	0.6580	0.0042	0.0010
465.3	465.2196	0.7630	0.7641	0.0804	0.0011
455.0	454.9931	0.8363	0.8367	0.0069	0.0004
448.9	448.8810	0.8712	0.8714	0.0190	0.0002
442.3	442.2739	0.9033	0.9025	0.0261	0.0008
437.4	437.3900	0.9226	0.9219	0.0100	0.0007
431.8	431.7854	0.9415	0.9408	0.0146	0.0007
423.7	423.7083	0.9631	0.9627	0.0083	0.0004
417.8	417.8322	0.9755	0.9752	0.0322	0.0003
412.2	412.2760	0.9847	0.9848	0.0760	0.0001
407.5	407.5041	0.9915	0.9916	0.0041	0.0001
405.7	405.6633	0.9938	0.9939	0.0367	0.0001
403.7	403.7436	0.9961	0.9961	0.0436	0.0001
401.4	401.3982	0.9986	0.9986	0.0018	0.0001
			Max Deviation	0.1018	0.0016
			Mean Deviation	0.0352	0.0004

表 3-7 碳酸二乙酯(1)+碳酸丙烯酯(2)系統之 UNIQUAC 模式迴歸結果

$T^{\text{exp}} / K$	$T^{\text{cal}} / K$ (QNIQUAC)	$y_1^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{cal}}$ (UNIQUAC)	$\Delta T$	$\Delta y_1$
505.1	505.2249	0.2210	0.2203	0.1249	0.0007
494.5	494.6572	0.4145	0.4144	0.1572	0.0001
484.4	484.4934	0.5623	0.5637	0.0934	0.0014
476.5	476.5345	0.6570	0.6582	0.0345	0.0012
465.3	465.2122	0.7630	0.7648	0.0878	0.0018
455.0	454.9529	0.8363	0.8376	0.0471	0.0013
448.9	448.8259	0.8712	0.8723	0.0741	0.0011
442.3	442.2115	0.9033	0.9033	0.0885	0.0001
437.4	437.3281	0.9226	0.9227	0.0719	0.0001
431.8	431.7311	0.9415	0.9414	0.0689	0.0001
423.7	423.6750	0.9631	0.9631	0.0250	0.0001
417.8	417.8176	0.9755	0.9754	0.0176	0.0001
412.2	412.2699	0.9847	0.9849	0.0699	0.0002
407.5	407.5052	0.9915	0.9917	0.0052	0.0002
405.7	405.6658	0.9938	0.9940	0.0342	0.0002
403.7	403.7466	0.9961	0.9962	0.0466	0.0001
401.4	401.4007	0.9986	0.9986	0.0007	0.0001
			Max Deviation	0.1572	0.0018
			Mean Deviation	0.0616	0.0005

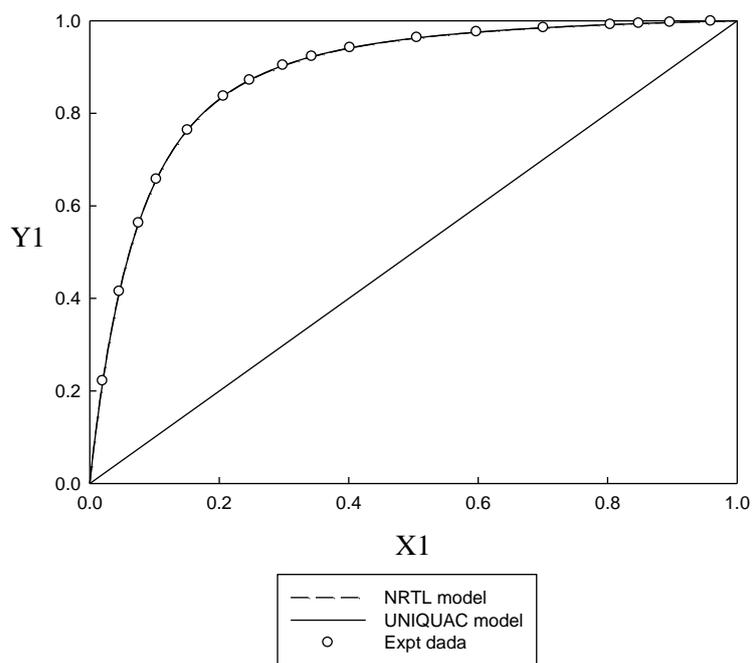


圖 3-4 碳酸二乙酯(1)+碳酸丙烯酯(2)系統汽液相平衡圖

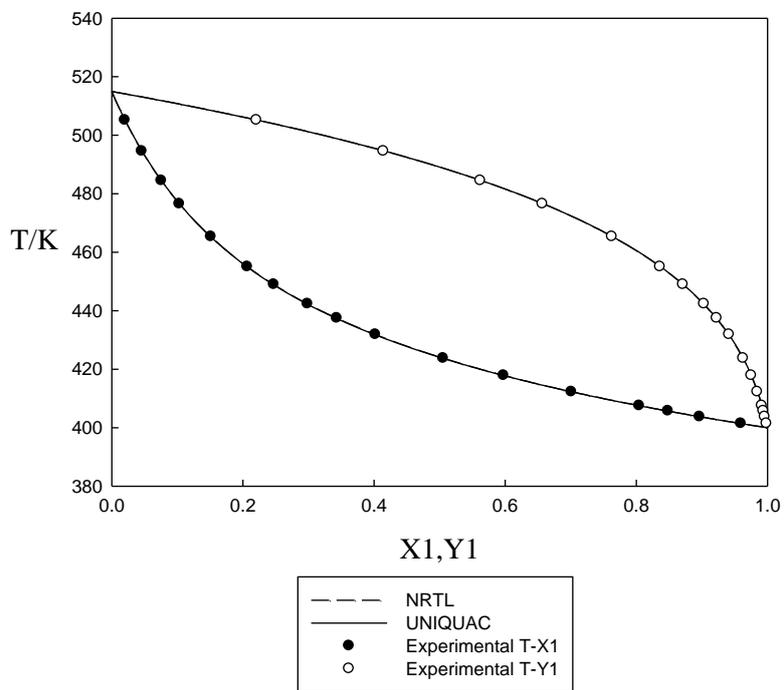


圖 3-5 碳酸二乙酯(1)+碳酸丙烯酯(2)系統汽液相平衡 T-x-y 圖

表 3-8 碳酸二乙酯(1)+丙二醇(2)NRTL 之模式迴歸結果

$T^{\text{exp}} / K$	$T^{\text{cal}} / K$ (NRTL)	$y_1^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{cal}}$ (NRTL)	$\Delta T$	$\Delta y_1$
450.9	451.3571	0.2675	0.2803	0.4571	0.0128
442.8	443.2141	0.4473	0.4646	0.4141	0.0173
437.6	437.8241	0.5411	0.5636	0.2241	0.0225
430.4	430.4916	0.6490	0.6740	0.0916	0.0250
424.5	424.5064	0.7266	0.7466	0.0064	0.0200
418.8	418.9225	0.7838	0.8029	0.1225	0.0191
412.7	412.9627	0.8454	0.8535	0.2627	0.0081
409.5	409.8042	0.8713	0.8776	0.3042	0.0063
407.5	407.6745	0.8894	0.8938	0.1745	0.0044
405.6	406.0744	0.9061	0.9068	0.4744	0.0007
404.6	404.6318	0.9246	0.9200	0.0318	0.0046
403.3	403.2560	0.9325	0.9355	0.0440	0.0030
402.4	402.3126	0.9474	0.9484	0.0874	0.0010
401.7	401.6540	0.9601	0.9593	0.0460	0.0008
401.3	401.2356	0.9685	0.9673	0.0644	0.0012
400.9	400.8164	0.9747	0.9766	0.0836	0.0019
400.4	400.3904	0.9875	0.9873	0.0096	0.0002
			Max Deviation	0.4744	0.0225
			Mean Deviation	0.1704	0.0087

表 3-9 碳酸二乙酯(1)+丙二醇(2)之 UNIQUAC 模式迴歸結果

$T^{\text{exp}} / K$	$T^{\text{cal}} / K$ (UNIQUAC)	$y_1^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{cal}}$ (UNIQUAC)	$\Delta T$	$\Delta y_1$
450.9	451.3466	0.2675	0.2807	0.4466	0.0132
442.8	443.2747	0.4473	0.4638	0.4747	0.0165
437.6	437.9159	0.5411	0.5627	0.3159	0.0216
430.4	430.5642	0.6490	0.6739	0.1642	0.0249
424.5	424.5061	0.7266	0.7476	0.0061	0.0210
418.8	418.8216	0.7838	0.8049	0.0216	0.0211
412.7	412.7787	0.8454	0.8558	0.0787	0.0104
409.5	409.6370	0.8713	0.8795	0.1370	0.0082
407.5	407.5717	0.8894	0.8951	0.0717	0.0057
405.6	406.0421	0.9061	0.9074	0.4421	0.0013
404.6	404.6510	0.9246	0.9202	0.0510	0.0044
403.3	403.2956	0.9325	0.9356	0.0044	0.0031
402.4	402.3520	0.9474	0.9488	0.0480	0.0014
401.7	401.6876	0.9601	0.9597	0.0124	0.0004
401.3	401.2634	0.9685	0.9678	0.0366	0.0007
400.9	400.8412	0.9747	0.9770	0.0588	0.0023
400.4	400.4028	0.9875	0.9876	0.0028	0.0001
			Max Deviation	0.4747	0.0249
			Mean Deviation	0.1395	0.0091

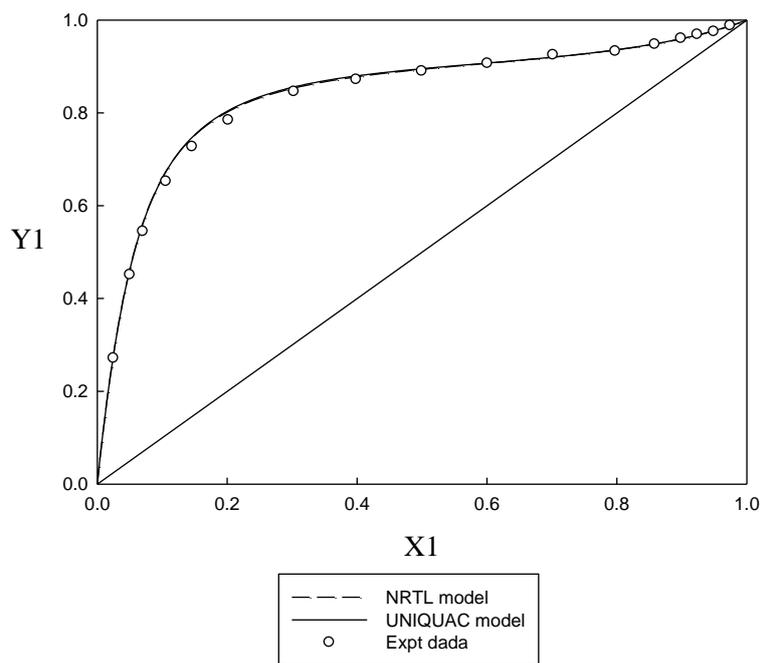


圖 3-6 碳酸二乙酯(1)+丙二醇(2)系統汽液相平衡圖

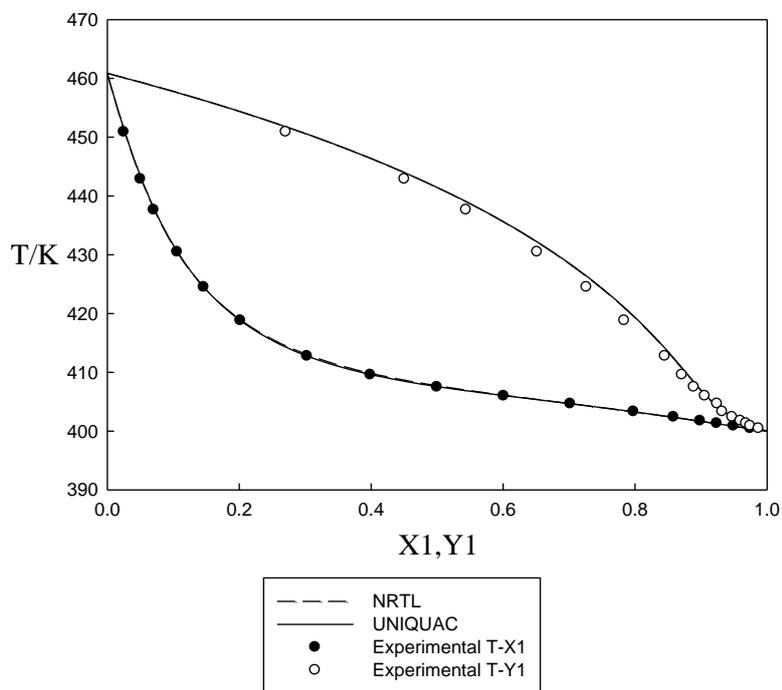


圖 3-7 碳酸二乙酯(1)+丙二醇(2)系統汽液相平衡 T-x-y 圖

表 3-10 乙醇(1)+碳酸丙烯酯(2)系統之 NRTL 模式迴歸結果

$T^{\text{exp}} / K$	$T^{\text{cal}} / K$ (NRTL)	$y_1^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{cal}}$ (NRTL)	$\Delta T$	$\Delta y_1$
474.7	475.6313	0.6210	0.6317	0.9313	0.0107
456.9	457.6533	0.7526	0.7832	0.7533	0.0306
443.4	444.2181	0.8310	0.8589	0.8181	0.0279
433.1	433.9645	0.8740	0.9007	0.8645	0.0267
425.0	425.8466	0.9070	0.9259	0.8466	0.0189
414.8	415.5612	0.9317	0.9501	0.7612	0.0184
406.6	407.1966	0.9540	0.9645	0.5966	0.0105
393.0	392.1693	0.9730	0.9819	0.8307	0.0089
377.1	376.4717	0.9901	0.9919	0.6283	0.0018
369.5	369.1600	0.9931	0.9947	0.3400	0.0016
364.3	364.4798	0.9950	0.9962	0.1798	0.0012
361.3	361.5347	0.9960	0.9970	0.2347	0.0010
359.1	359.3388	0.9965	0.9976	0.2388	0.0011
357.0	357.4157	0.9969	0.9981	0.4157	0.0012
355.9	355.7507	0.9977	0.9986	0.1493	0.0009
353.8	353.8726	0.9988	0.9991	0.0726	0.0003
352.5	352.5937	0.9994	0.9996	0.0937	0.0002
			Max Deviation	0.9312	0.0306
			Mean Deviation	0.5150	0.0095

表 3-11 乙醇(1)+碳酸丙烯酯(2)系統之 UNIQUAC 模式迴歸結果

$T^{\text{exp}} / K$	$T^{\text{cal}} / K$ (UNIQUAC)	$y_1^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{cal}}$ (UNIQUAC)	$\Delta T$	$\Delta y_1$
474.7	475.5901	0.6210	0.6322	0.8901	0.0112
456.9	457.6530	0.7526	0.7832	0.753	0.0306
443.4	444.2417	0.8310	0.8588	0.8417	0.0278
433.1	433.9973	0.8740	0.9005	0.8973	0.0265
425.0	425.8798	0.9070	0.9258	0.8798	0.0188
414.8	415.5855	0.9317	0.9501	0.7855	0.0184
406.6	407.2061	0.9540	0.9645	0.6061	0.0105
393.0	392.1391	0.9730	0.9820	0.8609	0.009
377.1	376.4053	0.9901	0.9919	0.6947	0.0018
369.5	369.1021	0.9931	0.9948	0.3979	0.0017
364.3	364.4496	0.9950	0.9962	0.1496	0.0012
361.3	361.5316	0.9960	0.9970	0.2316	0.0010
359.1	359.3537	0.9965	0.9975	0.2537	0.0010
357.0	357.4365	0.9969	0.9981	0.4365	0.0012
355.9	355.7674	0.9977	0.9986	0.1326	0.0009
353.8	353.8804	0.9988	0.9991	0.0804	0.0003
352.5	352.5965	0.9994	0.9996	0.0965	0.0002
			Max Deviation	0.8971	0.0306
			Mean Deviation	0.5287	0.0095

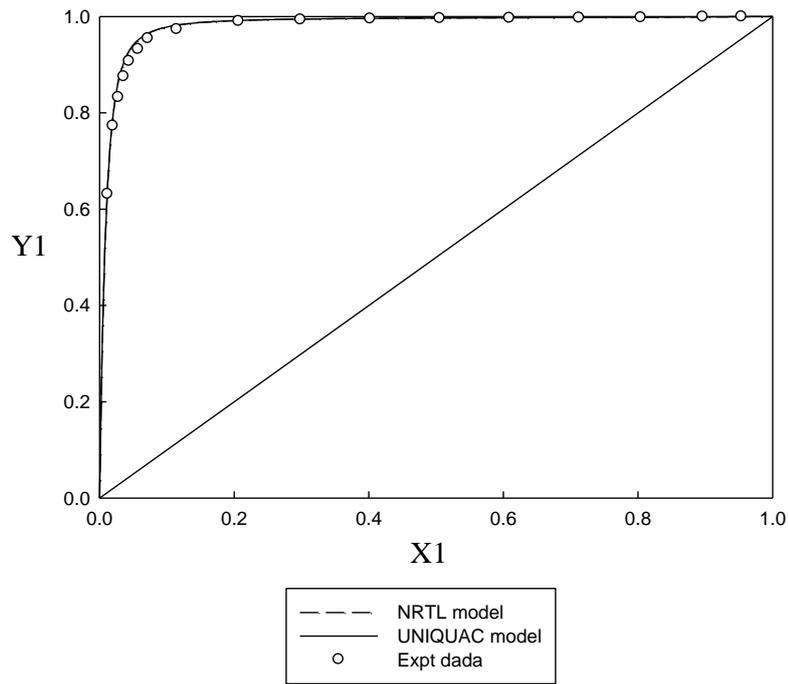


圖 3-8 乙醇(1)+碳酸丙烯酯(2)系統汽液相平衡圖

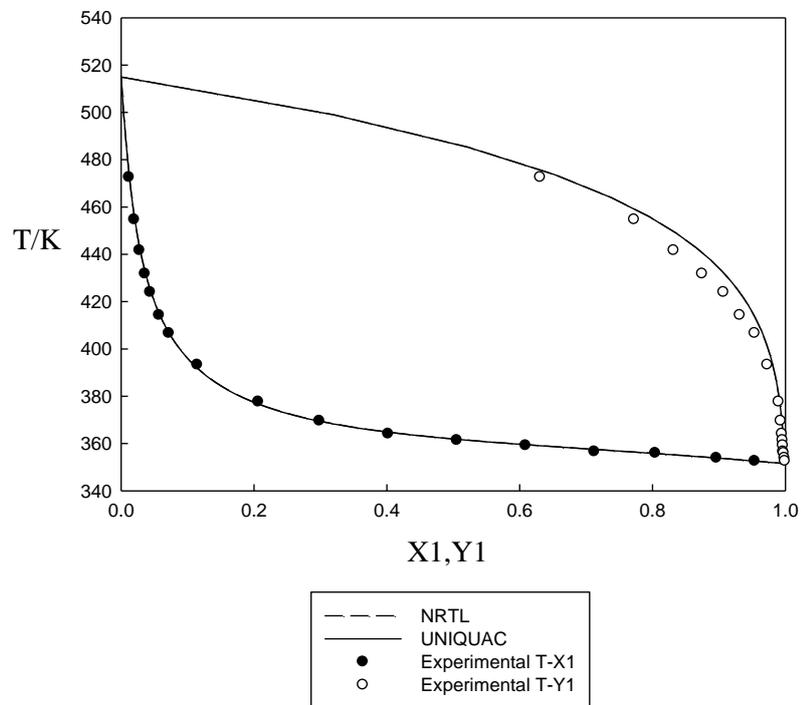


圖 3-9 乙醇(1)+碳酸丙烯酯(2)系統汽液相平衡 T-x-y 圖

### 3.5 一致性檢驗

通過熱力學一致性之檢驗 (thermodynamic consistency test)( Tester and Modell, 1997), 乃是相平衡數據必須滿足的必要而非充分條件。基本上過剩Gibbs自由能(excess Gibbs free energy)可以由活性係數求得, 如下式所示

$$G^E = \sum_{i=1}^n x_i \bar{G}_i^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i \quad (3-24)$$

二元成份系統

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = x_1 d \ln \gamma_1 + \ln \gamma_1 dx_1 + x_2 d \ln \gamma_2 - \ln \gamma_2 dx_1 \quad (3-25)$$

Gibbs-Duhem方程式可由(3-26)式來表示

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = \frac{-H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dP \quad (3-26)$$

在定溫定壓下對於二元成分系統可得

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (3-27)$$

又

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \frac{-H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dP \quad (3-28)$$

綜合以上各式可得

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = \frac{-H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dP \quad (3-29)$$

對上式從  $x_1 = 0$  積分到  $x_1 = 1$

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = \int \frac{V^E}{RT} dP - \int \frac{H^E}{RT^2} dT \quad (3-30)$$

上式對於實驗的活性係數數據，提供了一套熱力學一致性的檢驗方式，當實驗操作在固定的壓力下時，加上溫度的變化又是微小量， $H^E$  對於液相混合物而言，的值通常相當小，所以等號右邊通常可以忽略

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = 0 \quad (3-31)$$

Herington (1951)面積檢測法指出，以  $\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$  對 X 作圖時，A 為 x 軸上方

面積，B 為軸下方面積

而其測試指標如下

$$D = \frac{|A - B|}{|A + B|} \times 100\% \quad (3-32)$$

$$J = 150 \frac{|T_{\max} - T_{\min}|}{T_{\min}} \quad (3-33)$$

式(3-33)中，150 為一經驗常數， $T_{\max}$  為實驗最高溫度， $T_{\min}$  為實驗最低溫度，結合(3-32)與(3-33)式，若  $|D-J|$  小於 10，則表示數據通過熱力學一致性

$$|D-J| < 10 \quad (3-34)$$

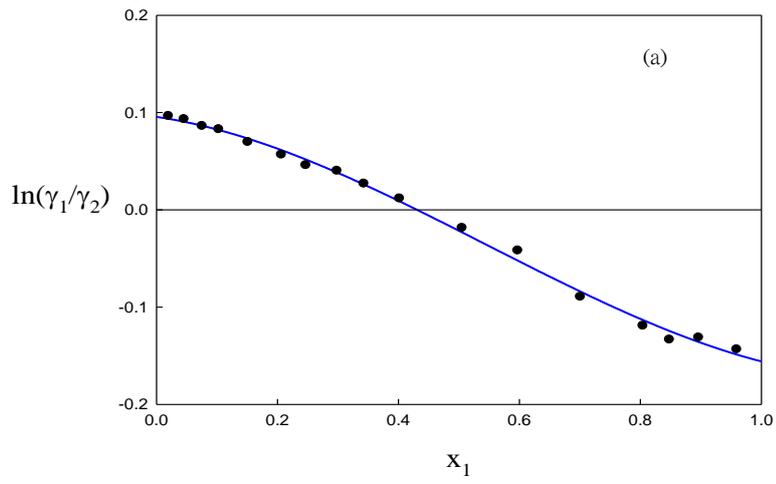


圖 3-10 碳酸二乙酯(1)+碳酸丙烯酯(2)相平衡系統一致性檢驗圖

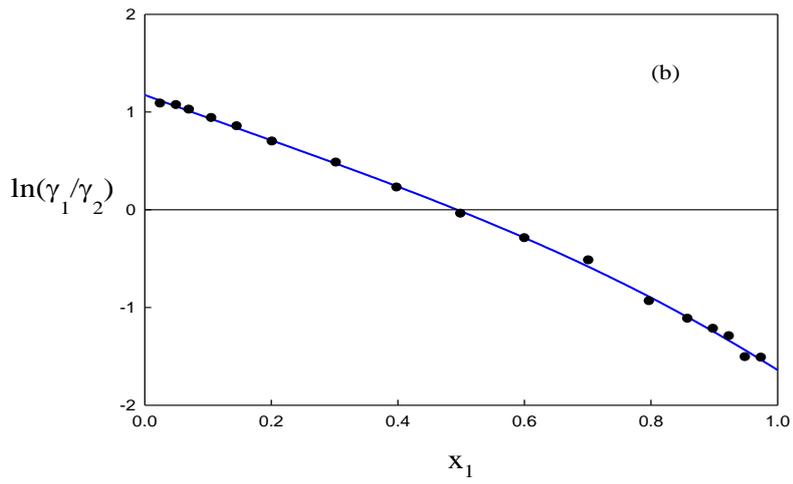


圖 3-11 碳酸二乙酯(1)+丙二醇(2)相平衡系統一致性檢驗圖

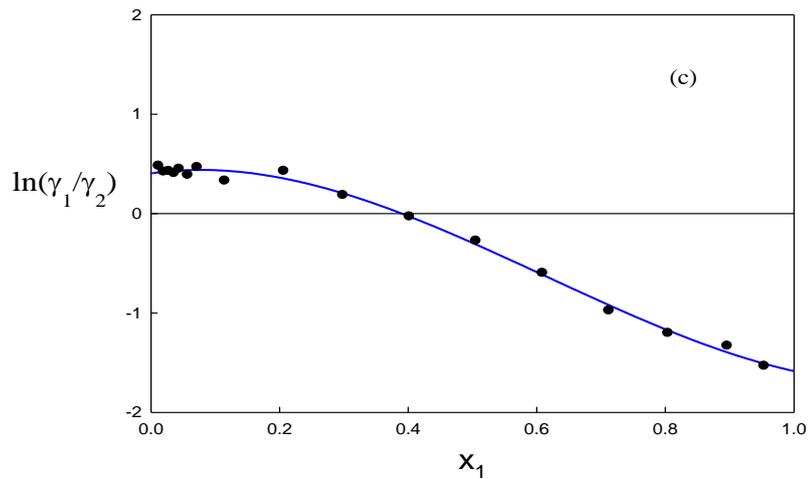


圖 3-12 乙醇(1)+碳酸丙烯酯(2)相平衡系統一致性檢驗圖

圖 3-10~3-12 為吾人所量測之三組汽液相平衡系統，碳酸二乙酯(1)+碳酸丙烯酯(2)；碳酸二乙酯(1)+丙二醇(2)；乙醇(1)+碳酸丙烯酯(2)，圖中的點與線分別為迴歸值與迴歸線，Herington 面積檢測結果  $|D-J|$  分別為 9.35, 9.75, 8.06，皆小於 10，通過熱力學一致性面積之檢驗。

## 第四章 過剩容積

### 4.1 過剩容積理論

密度是重要之化工基礎數據，是流體流動、質傳、熱傳過程研究和工程計算中不可缺少的數據，利用密度推算之過剩容積( $V^E$ )，可使我們了解二元成份混和物中，分子之間的作用及分子本身的結構訊息。

過剩容積( $V_m^E$ )之定義如下

$$V_m^E = V_m - \sum_{i=1}^n V_i x_i \quad (4-1)$$

其中  $x_i$ 、 $V_i$  分別為  $i$  成分之莫爾分率及莫爾體積，而混合後的莫爾體積  $V_m$  可由下式來計算求得：

$$V_m = \sum_{i=1}^n x_i M_i / \rho_m \quad (4-2)$$

其中  $M_i$  為  $i$  成分之分子量， $\rho_m$  為混合後之密度。

若結合了(4-1)、(4-2)二式，根據混合溶液系統的組成及密度即可推算出二元系統之過剩容積( $V_m^E$ )

$$V_m^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_{12}} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (4-3)$$

其中  $x_1$ 、 $M_1$ 、 $\rho_1$  分別為純成分 1 之莫爾分率、分子量及密度， $x_2$ 、 $M_2$ 、 $\rho_2$  為純成分 2 之莫爾分率、分子量及密度， $\rho_{12}$  為混和後之密度。

影響二元成分系統過剩容積( $V_m^E$ )之因素有物理作用(分子之間

的分散力 (dispersion force)、偶極-偶極作用力 (Dipole-dipole interactions) 的不同而影響分子之間的距離) 及化學作用 (兩種分子形成的鍵結) 兩種，溶液分子間的物理作用力對於過剩容積只會造成過剩容積增加之貢獻；不同分子間之化學作用力，會使得混和溶液系統體積相比理想系統體積有收縮的趨勢，進而對過剩體積產生負值貢獻。因此倘若過剩體積若為正值，即能判斷出該系統混合時物理作用之影響會強於化學作用之影響；若為負值，則該系統之化學作用力影響強於物理影響。

## 4.2 Redlich-Kister 方程式

過剩容積之實驗值通常以 Redlich-Kister 方程式 (O Redlich 1948) 來擬合，其方程式如下：

$$V_m^E = x_1 x_2 - \sum_{k=0}^n A_k (x_1 - x_2)^k \quad (4-4)$$

$x_1$ 、 $x_2$  為純成分 1、2 之莫爾分率， $A_k$  為可調參數，參數個數通常為三或五個。

由 Redlich-Kister 方程式擬合之後的數值，可透過標準差得知實驗數據之準確度，可由下式來計算標準差：

$$\sigma = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (V_{exp,i} - V_{cal,i})^2}{(n - p)} \right]^{1/2} \quad (4-5)$$

其中  $V_{exp}$  為實驗之過剩容積， $V_{cal}$  為模式計算過剩容積， $n$  為實驗點總個數， $p$  為參數個數。計算過後取得之標準差( $\sigma$ )若越小，則代表關聯性越高。

### 4.3 過剩容積實驗之測量

#### 4.3.1 實驗藥品

表 4-1 實驗藥品與分析所用之氣體

藥品	純度(%)	製造廠商
碳酸丙烯酯 (Propylene carbonate,PC)	99.5+	Acros有限公司
碳酸二乙酯 (Diethyl carbonate,DEC)	99+	Alfa Aesar有限公司
丙二醇(Propylene glycol,PG)	99.5	Sigma-Aldrich有限公司
乙醇(Ethanol,Etoh)	99.9	Sigma-Aldrich有限公司

#### 4.3.2 實驗裝置

吾人採用 DMA 4500 實驗裝置來進行密度之量測，此裝置乃為奧地利 Anton Paar 公司所出產的密度儀，其設計核心為一 U 型管，利用震盪頻率法來量測氣體或液體之密度，DMA 4500 密度儀準確度可達  $5 \cdot 10^{-5} \text{g/cm}^3$ ，且備有自動恆溫系統，可準確控溫至  $10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$  之內，

此密度儀最大的優點為可將藥品處於恆溫密閉狀態，以減少實驗過程中藥品揮發所造成之些微誤差。本實驗每次測定藥品量約為 2ml，測定時間約 1~2 分鐘不等，注入藥品時需由透明觀測板目視 U 型管內是否仍有殘留氣泡，倘若有氣泡，則需將藥品再多注入些許，以排出管內所有氣泡，以免影響後續實驗之準確度。

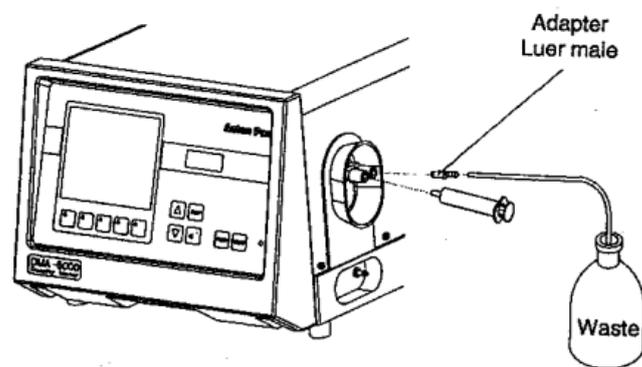


圖 4-1 DMA 4500 密度儀

### 4.3.3 儀器校正與藥品物性測量

在過剩容積實驗前，吾人先進行了藥品的密度與泡點之物性測量以及儀器的校正，以提高本實驗的準確性。

表 4-2 實驗藥品於 298.15K 下之密度與起泡點

藥品	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}(298.15\text{K})$		$T_b / ^\circ\text{C}$	
	exp.	lit.	exp.	lit.
EtOH	0.7853	0.7852 <sup>(ref.4)</sup>	78.3	78.29 <sup>(ref.4)</sup>
DEC	0.9690	0.96923 <sup>(ref.18)</sup>	126.8	126.8 <sup>(ref.14)</sup>
PG	1.0323	1.03277 <sup>(ref.19)</sup>	187.6	187.5 <sup>(ref.49)</sup>
PC	1.1976	1.1978 <sup>(ref.32)</sup>	241.7	241.9 <sup>(ref.22)</sup>

在儀器的部分，吾人選擇了甲苯/氯苯系統(273.15K)的文獻實驗值 Tanaka and George (1976)作為參考，取其中 20 個不同組成下之文獻數據值，與吾人之實驗值來比較，其結果如表 4-3，誤差在可接受範圍內， $\Delta V_m^E$  介於 $\pm 0.001 \text{cm}^3/\text{mol}$  (Li at el . 2013)。

表 4-3 甲苯/氯苯系統文獻值 Tanaka (1976)與實驗值之比較(T=25°C)

$x_1$	文獻值 $V_{liter}^E (\text{cm}^3/\text{mol})$	This work $V_{exp}^E (\text{cm}^3/\text{mol})$	$\Delta V^E$
0.0564	-0.0207	-0.0213	0.0006
0.1157	-0.0393	-0.0387	0.0006
0.1667	-0.0535	-0.0531	0.0004
0.2191	-0.0651	-0.0655	0.0004
0.2872	-0.0772	-0.0767	0.0005
0.3538	-0.0805	-0.0811	0.0006
0.4100	-0.0888	-0.0882	0.0006
0.4571	-0.0900	-0.0906	0.0006
0.4817	-0.0904	-0.0913	0.0009
0.4977	-0.0900	-0.0908	0.0008
0.5169	-0.0896	-0.0891	0.0005
0.5320	-0.0891	-0.0887	0.0004
0.5560	-0.0876	-0.0869	0.0007
0.6034	-0.0841	-0.0836	0.0005
0.6609	-0.0774	-0.0764	0.0010
0.7264	-0.0676	-0.0671	0.0005
0.7899	-0.0555	-0.0551	0.0004
0.8427	-0.0438	-0.0432	0.0006
0.8870	-0.0327	-0.0322	0.0005
0.9501	-0.0154	-0.0159	0.0005

#### 4.4 過剩容積實驗數據

以下為吾人所測量於 20°C、25°C、30°C 條件下，六個系統-包括丙二醇/碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯/丙二醇、乙醇/碳酸二乙酯、乙醇/碳酸丙烯酯、乙醇/丙二醇及碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯等，其過剩容積與密度實驗數據列於下表中。

表 4-4 丙二醇/碳酸丙烯酯系統之過剩容積(20、25、30°C)  
丙二醇(1)-碳酸丙烯酯(2)， $V^E$  (cm<sup>3</sup>/mol)

$x_1$	$V^E$ 293.15K	$V^E$ 298.15K	$V^E$ 303.15K
0.03	0.018270	0.020967	0.028327
0.07	0.055154	0.056867	0.064554
0.10	0.081624	0.086157	0.094113
0.20	0.155848	0.164951	0.180924
0.30	0.200360	0.213833	0.230563
0.40	0.228006	0.245803	0.263285
0.50	0.237451	0.252388	0.270563
0.60	0.227264	0.239282	0.258134
0.70	0.195899	0.212078	0.231634
0.80	0.141692	0.161975	0.175018
0.90	0.084128	0.094312	0.108045
0.93	0.054033	0.066839	0.080756
0.97	0.017568	0.022004	0.036130

表 4-5 碳酸二乙酯/丙二醇系統之過剩容積(20、25、30°C)  
碳酸二乙酯(1)-丙二醇(2),  $V^E$  (cm<sup>3</sup>/mol)

$x_1$	$V^E$ 293.15K	$V^E$ 298.15K	$V^E$ 303.15K
0.03	0.034871	0.037964	0.038535
0.07	0.078974	0.082205	0.086760
0.10	0.105577	0.113315	0.118317
0.20	0.174426	0.188129	0.207769
0.30	0.233519	0.249868	0.274942
0.40	0.266702	0.280526	0.304735
0.50	0.277150	0.291629	0.316972
0.60	0.261767	0.279903	0.308426
0.70	0.230324	0.244220	0.269776
0.80	0.173911	0.185462	0.217564
0.90	0.095473	0.106576	0.122780
0.93	0.075893	0.079993	0.091397
0.97	0.037907	0.044961	0.049972

表 4-6 乙醇/碳酸二乙酯系統之過剩容積(20、25、30°C)  
乙醇(1)-碳酸二乙酯(2),  $V^E$  (cm<sup>3</sup>/mol)

$x_1$	$V^E$ 293.15K	$V^E$ 298.15K	$V^E$ 303.15K
0.03	-0.02582	-0.02365	-0.02144
0.07	-0.05552	-0.05040	-0.04516
0.10	-0.08100	-0.07369	-0.06620
0.20	-0.14188	-0.13838	-0.12317
0.30	-0.19543	-0.18346	-0.17120
0.40	-0.21653	-0.20592	-0.19507
0.50	-0.23123	-0.22061	-0.20973
0.60	-0.22370	-0.21143	-0.19886
0.70	-0.19371	-0.18694	-0.17104
0.80	-0.14990	-0.14591	-0.13336
0.90	-0.08363	-0.07947	-0.07521
0.93	-0.06579	-0.05638	-0.05461
0.97	-0.03136	-0.02984	-0.02829

表 4-7 乙醇/碳酸丙烯酯系統之過剩容積(20、25、30°C)  
乙醇(1)-碳酸丙烯酯(2),  $V^E$  (cm<sup>3</sup>/mol)

$x_1$	$V^E$ 293.15K	$V^E$ 298.15K	$V^E$ 303.15K
0.03	-0.03114	-0.02710	-0.02266
0.07	-0.06480	-0.06228	-0.05430
0.10	-0.08813	-0.08135	-0.07599
0.20	-0.15871	-0.14419	-0.13325
0.30	-0.20544	-0.18241	-0.17245
0.40	-0.22532	-0.21265	-0.20313
0.50	-0.23610	-0.21899	-0.20903
0.60	-0.22507	-0.20897	-0.19750
0.70	-0.20920	-0.18634	-0.17198
0.80	-0.15632	-0.14459	-0.13260
0.90	-0.09007	-0.08145	-0.07681
0.93	-0.06829	-0.05880	-0.05365
0.97	-0.03895	-0.03295	-0.02673

表 4-8 乙醇/丙二醇系統之過剩容積(20、25、30°C)  
乙醇(1)-丙二醇(2),  $V^E$  (cm<sup>3</sup>/mol)

$x_1$	$V^E$ 293.15K	$V^E$ 298.15K	$V^E$ 303.15K
0.03	-0.04016	-0.03755	-0.03289
0.07	-0.08522	-0.08149	-0.08011
0.10	-0.13050	-0.11709	-0.11103
0.20	-0.25039	-0.23072	-0.21849
0.30	-0.32200	-0.30275	-0.29100
0.40	-0.37130	-0.35212	-0.34038
0.50	-0.38924	-0.36958	-0.35007
0.60	-0.36695	-0.35315	-0.33939
0.70	-0.32392	-0.30828	-0.29204
0.80	-0.25168	-0.23997	-0.22796
0.90	-0.14175	-0.14023	-0.12374
0.93	-0.10451	-0.09847	-0.08997
0.97	-0.05067	-0.04821	-0.04789

表 4-9 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統之過剩容積(20、25、30°C)  
碳酸二乙酯(1)-碳酸丙烯酯(2),  $V^E$  (cm<sup>3</sup>/mol)

$x_1$	$V^E$ 293.15K	$V^E$ 298.15K	$V^E$ 303.15K
0.03	-0.08952	-0.07862	-0.07260
0.07	-0.17422	-0.16521	-0.16261
0.10	-0.24446	-0.23904	-0.22923
0.20	-0.42494	-0.40561	-0.38844
0.30	-0.54037	-0.52289	-0.50221
0.40	-0.60674	-0.58288	-0.55465
0.50	-0.63367	-0.61306	-0.58305
0.60	-0.61183	-0.59550	-0.56056
0.70	-0.54981	-0.53823	-0.50682
0.80	-0.41237	-0.39661	-0.36462
0.90	-0.23834	-0.22985	-0.20811
0.93	-0.16780	-0.15438	-0.14760
0.97	-0.10168	-0.09431	-0.09176

表 4-10 丙二醇/碳酸丙烯酯系統之密度(20、25、30°C)  
丙二醇(1)-碳酸丙烯酯(2),  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>)

$x_1$	$\rho$ 293.15K	$\rho$ 298.15K	$\rho$ 303.15K
0.03	1.2000	1.1930	1.1893
0.07	1.1935	1.1867	1.1830
0.10	1.1886	1.1819	1.1782
0.20	1.1722	1.1659	1.1621
0.30	1.1558	1.1499	1.1461
0.40	1.1392	1.1337	1.1299
0.50	1.1224	1.1174	1.1136
0.60	1.1054	1.1009	1.0971
0.70	1.0882	1.0841	1.0803
0.80	1.0708	1.0671	1.0634
0.90	1.0529	1.0498	1.0461
0.93	1.0476	1.0446	1.0409
0.97	1.0404	1.0377	1.0340

表 4-11 碳酸二乙酯/丙二醇系統之密度(20、25、30°C)  
碳酸二乙酯(1)-丙二醇(2),  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>)

$x_1$	$\rho$ 293.15K	$\rho$ 298.15K	$\rho$ 303.15K
0.03	1.0314	1.0287	1.0251
0.07	1.0271	1.0242	1.0204
0.10	1.0241	1.0210	1.0171
0.20	1.0151	1.0115	1.0071
0.30	1.0072	1.0032	0.9985
0.40	1.0004	0.9961	0.9912
0.50	0.9945	0.9899	0.9848
0.60	0.9894	0.9845	0.9792
0.70	0.9849	0.9798	0.9744
0.80	0.9810	0.9757	0.9701
0.90	0.9776	0.9721	0.9665
0.93	0.9766	0.9711	0.9655
0.97	0.9754	0.9698	0.9642

表 4-12 乙醇/碳酸二乙酯系統之密度(20、25、30°C)  
乙醇(1)-碳酸二乙酯(2),  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>)

$x_1$	$\rho$ 293.15K	$\rho$ 298.15K	$\rho$ 303.15K
0.03	0.9721	0.9665	0.9609
0.07	0.9686	0.9630	0.9574
0.10	0.9659	0.9603	0.9547
0.20	0.9560	0.9505	0.9449
0.30	0.9448	0.9393	0.9338
0.40	0.9318	0.9264	0.9210
0.50	0.9169	0.9116	0.9063
0.60	0.8995	0.8943	0.8891
0.70	0.8790	0.8740	0.8689
0.80	0.8554	0.8499	0.8450
0.90	0.8254	0.8208	0.8162
0.93	0.8155	0.8109	0.8064
0.97	0.8012	0.7968	0.7924

表 4-13 乙醇/碳酸丙烯酯系統之密度(20、25、30°C)  
乙醇(1)-碳酸丙烯酯(2),  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>)

$x_1$	$\rho$ 293.15K	$\rho$ 298.15K	$\rho$ 303.15K
0.03	1.1965	1.1894	1.1857
0.07	1.1852	1.1782	1.1744
0.10	1.1765	1.1695	1.1657
0.20	1.1461	1.1392	1.1352
0.30	1.1132	1.1064	1.1023
0.40	1.0775	1.0711	1.0669
0.50	1.0390	1.0328	1.0285
0.60	0.9972	0.9913	0.9869
0.70	0.9519	0.9463	0.9418
0.80	0.9025	0.8973	0.8928
0.90	0.8486	0.8438	0.8394
0.93	0.8315	0.8268	0.8224
0.97	0.8080	0.8035	0.7991

表 4-14 乙醇/丙二醇系統之密度(20、25、30°C)  
乙醇(1)-丙二醇(2),  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>)

$x_1$	$\rho$ 293.15K	$\rho$ 298.15K	$\rho$ 303.15K
0.03	1.0295	1.0269	1.0233
0.07	1.0222	1.0195	1.0159
0.10	1.0168	1.0139	1.0102
0.20	0.9978	0.9946	0.9907
0.30	0.9772	0.9738	0.9698
0.40	0.9553	0.9517	0.9476
0.50	0.9319	0.9281	0.9238
0.60	0.9068	0.9029	0.8986
0.70	0.8802	0.8761	0.8717
0.80	0.8519	0.8477	0.8433
0.90	0.8217	0.8175	0.8130
0.93	0.8123	0.8080	0.8036
0.97	0.7996	0.7952	0.7909

表 4-15 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統之密度(20、25、30°C)  
碳酸二乙酯(1)-碳酸丙烯酯(2)， $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>)

$x_1$	$\rho$ 293.15K	$\rho$ 298.15K	$\rho$ 303.15K
0.03	1.1962	1.1890	1.1852
0.07	1.1847	1.1776	1.1737
0.10	1.1764	1.1694	1.1653
0.20	1.1494	1.1424	1.1379
0.30	1.1236	1.1168	1.1120
0.40	1.0991	1.0924	1.0873
0.50	1.0759	1.0694	1.0641
0.60	1.0538	1.0475	1.0420
0.70	1.0328	1.0266	1.0211
0.80	1.0125	1.0065	1.0008
0.90	0.9932	0.9874	0.9817
0.93	0.9875	0.9817	0.9761
0.97	0.9803	0.9746	0.9690

#### 4.5 模式關聯結果

吾人將實驗數據擬合 Redlich-Kister 經驗式，如(4-4)式，使用三項可調參數  $A_0$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ ，並計算出各實驗結果之標準差，此偏差是可接受的(Tian et al . 2013，Antonio Blanco et al . 2013)。

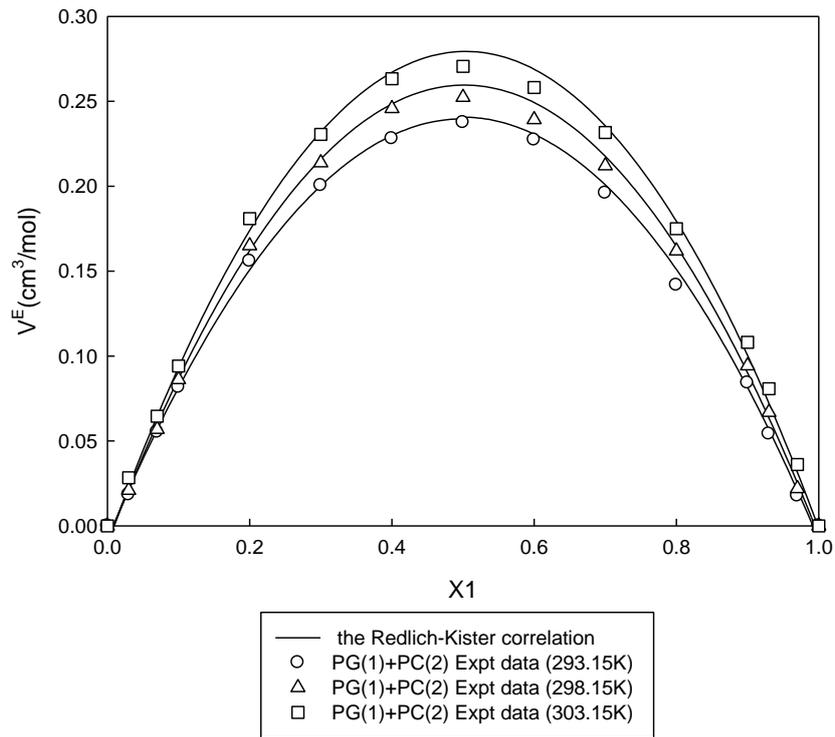


圖 4-2 丙二醇/碳酸丙烯酯系統與 Redlich-Kister 經驗式之擬合

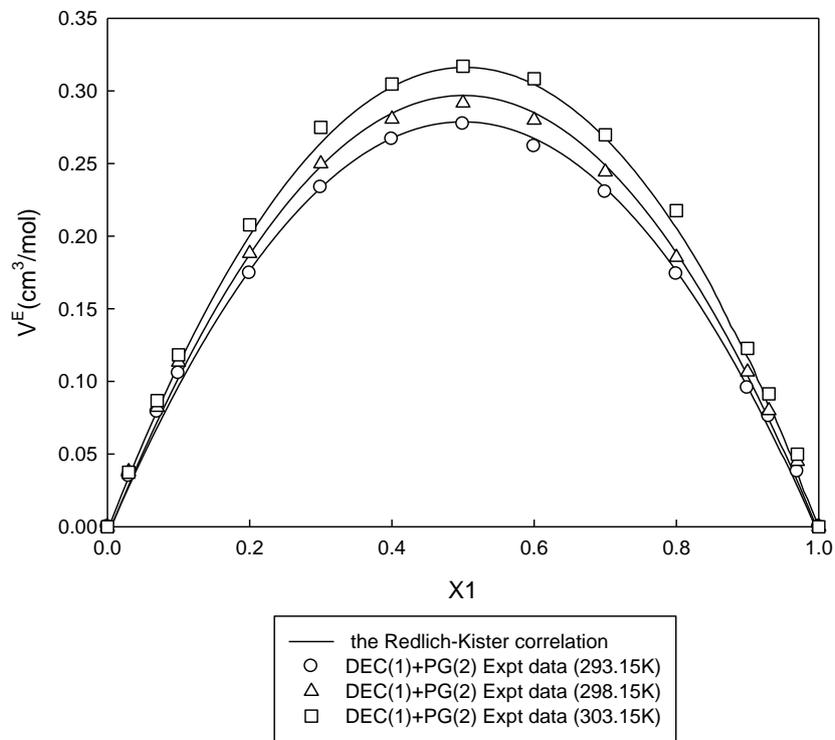


圖 4-3 碳酸二乙酯/丙二醇系統與 Redlich-Kister 經驗式之擬合

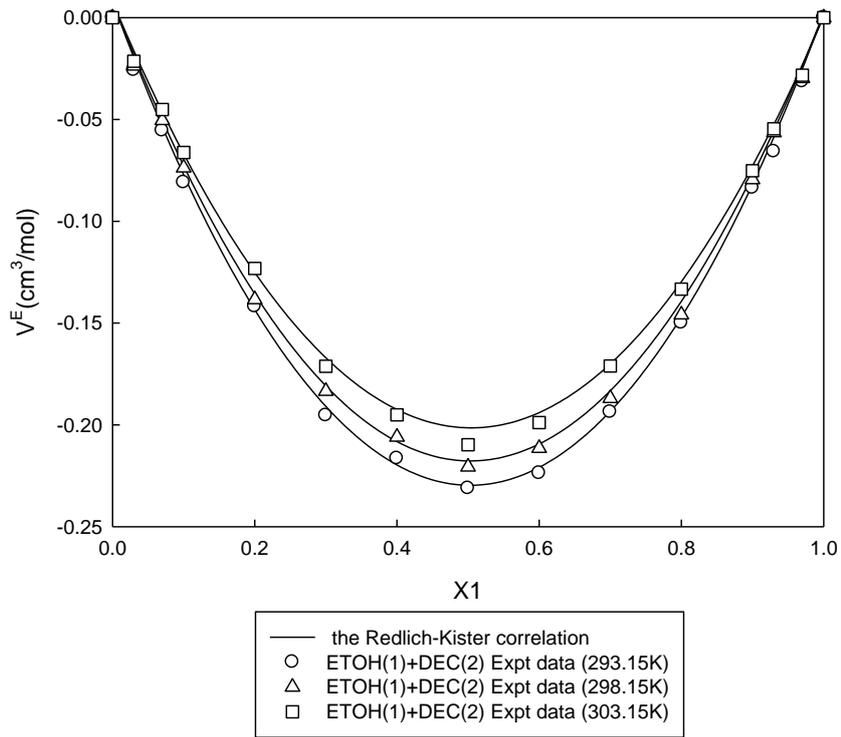


圖 4-4 乙醇/碳酸二乙酯系統與 Redlich-Kister 經驗式之擬合

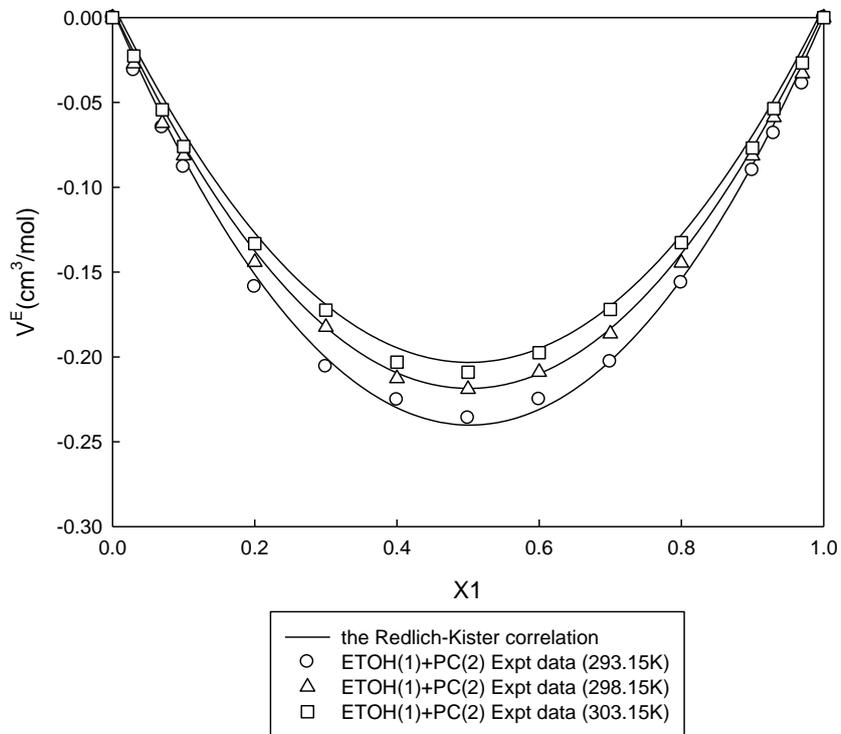


圖 4-5 乙醇/碳酸丙烯酯系統與 Redlich-Kister 經驗式之擬合

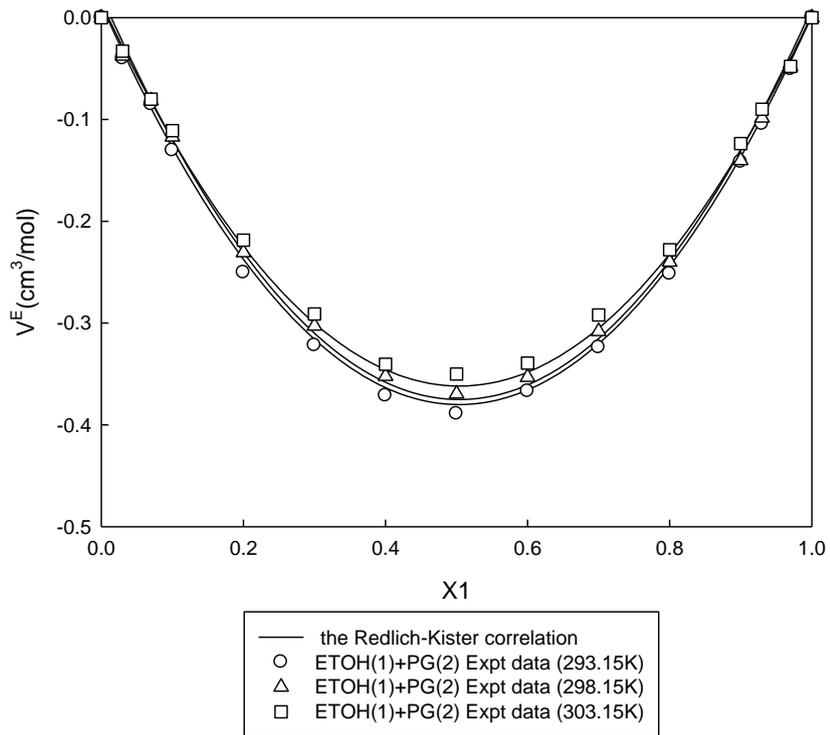


圖 4-6 乙醇/丙二醇系統與 Redlich-Kister 經驗式之擬合

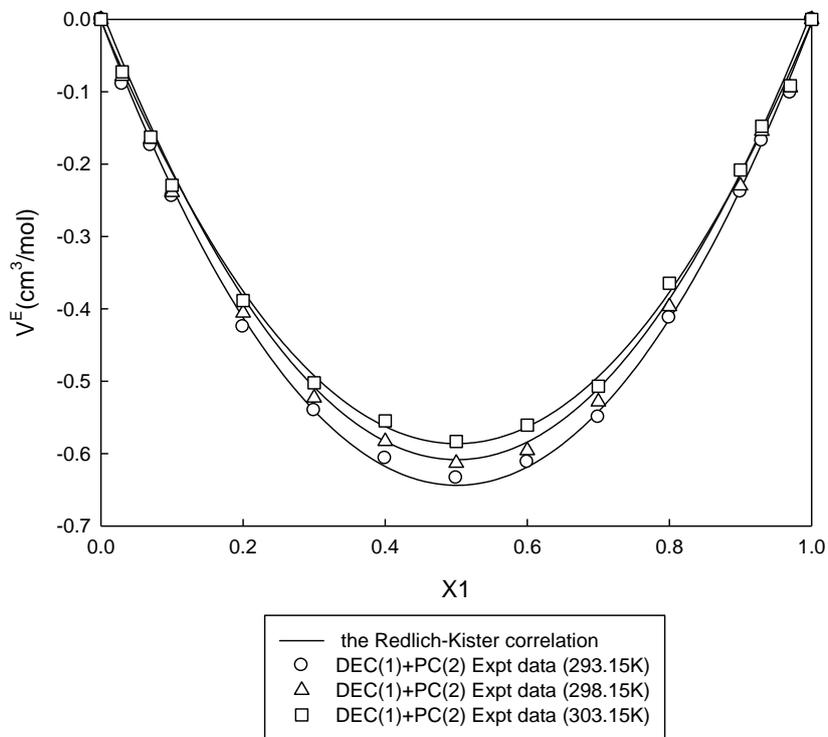


圖 4-7 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統與 Redlich-Kister 經驗式之擬合

表 4-16 各系統過剩容積 Redlich-Kister 模式之擬合結果

293.15K	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$\sigma(\text{cm}^3/\text{mol})$
PG(1)-PC(2)	0.9875	-0.0101	-0.3498	0.00419
DEC(1)-PG(2)	1.1369	-0.0058	-0.1895	0.00350
ETOH(1)-DEC(2)	-0.9363	-0.0485	0.1514	0.00172
ETOH(1)-PC(2)	-0.9695	-0.0394	0.0757	0.00292
ETOH(1)-PG(2)	-1.5461	-0.0914	0.2219	0.00539
DEC(1)-PC(2)	-2.5645	-0.0299	-0.0875	0.00542
298.15K	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$\sigma(\text{cm}^3/\text{mol})$
PG(1)-PC(2)	1.0664	0.0345	-0.2413	0.00370
DEC(1)-PG(2)	1.2082	0.0146	-0.1786	0.00469
ETOH(1)-DEC(2)	-0.8891	-0.0484	0.1570	0.00150
ETOH(1)-PC(2)	-0.8897	-0.0196	0.1318	0.00289
ETOH(1)-PG(2)	-1.5556	-0.1072	0.4742	0.01060
DEC(1)-PC(2)	-2.4768	-0.0352	0.3736	0.02680
303.15K	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$\sigma(\text{cm}^3/\text{mol})$
PG(1)-PC(2)	1.1391	0.0740	-0.0510	0.00452
DEC(1)-PG(2)	1.2612	0.0674	0.0811	0.00267
ETOH(1)-DEC(2)	-0.8210	-0.0611	0.1301	0.00128
ETOH(1)-PC(2)	-0.8387	-0.0160	0.2211	0.00409
ETOH(1)-PG(2)	-1.4788	-0.1000	0.2698	0.00508
DEC(1)-PC(2)	-2.3346	-0.0206	-0.0857	0.00669

## 第五章 過剩熱焓

### 5.1 過剩熱力性質

對於液體溶液而言，若  $M$  代表任一莫耳(或單位質量)之示量熱力學性質(如  $V$ 、 $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $G$  等)，則過剩性質的定義，為真實溶液的性質，與同樣溫度、壓力及組成時理想溶液性質的差異，即

$$M^E \equiv M - M^{id} \quad (5-1)$$

如  $G^E \equiv G - G^{id}$ ， $H^E \equiv H - H^{id}$ ， $S^E \equiv S - S^{id}$ 。

對於恆定組成的均勻流體而言，基本物性間的關係如下列式子所示

$$dU = T dS - P dV \quad (5-2)$$

$$dH = T dS + V dP \quad (5-3)$$

$$dA = -P dV - S dT \quad (5-4)$$

$$dG = V dP - S dT \quad (5-5)$$

顯示了每一個熱力學性質如  $H$ 、 $A$  及  $G$  皆可表示為一對變數的函數。

以(5-5)式為例

$$dG = V dP - S dT \quad (5-6)$$

表示了下述的函數關係

$$G = G(T, P)$$

因此溫度及壓力稱為 Gibbs 自由能的特別或正則變數，因為這些變數可直接量取及控制，Gibbs 自由能也成為極有應用價值的熱力學

性質。

在一封閉系統中，Gibbs 自由能與溫度及壓力的基本關係表示如下

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \quad (5-7)$$

應用此式於單相流體且無化學反應的情形，此封閉系統具有恆定的組成，可寫出

$$\left[ \frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} = nV \quad \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} = -nS$$

其中下標  $n$  表示所有物質的莫耳數都保持恆定不變。

再進一步討論單一相的開放系統，因其中系統與環境間可交換質量，總 Gibbs 自由能仍為  $T$  及  $P$  的函數，但是因為質量可加入或流出系統中， $nG$  也是化學物質莫耳數的函數

$$nG = g(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$$

其中  $n_i$  是物質  $i$  的莫耳數，所以  $nG$  全微分如下

$$d(nG) = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i \quad (5-8)$$

其中最後一項之加成項是對所有物質所作的總合，下標  $n_j$  表示除  $i$  物質外其他物質的莫耳數都維持不變。混合物中  $i$  成份的化學勢為

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i \equiv \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$

由此定義及將兩項微分以  $(nV)$  及  $-(nS)$  代入，上式就變為

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5-9)$$

接下來將(5-9)式轉變為另一種數學表示的形式：

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) \equiv \frac{1}{RT} d(nG) - \frac{nG}{RT^2} dT \quad (5-10)$$

在此式中由(5-9)式消去  $d(nG)$ ，並以 H-TS 取代 G，經過一些代數運算簡化後可得：

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) = \frac{nV}{RT} dP - \frac{nH}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i}{RT} dn_i \quad (5-11)$$

式中各項皆以莫耳為單位。

(5-11)式是一般化的公式，因此可對理想溶液的特例寫出

$$d\left(\frac{nG^{id}}{RT}\right) = \frac{nV^{id}}{RT} dP - \frac{nH^{id}}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^{id}}{RT} dn_i \quad (5-12)$$

再由過剩性質定義可知，可從(5-11)式減去(5-12)式即可得

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nH^E}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^E}{RT} dn_i \quad (5-13)$$

(5-13)式即為過剩性質之基本公式。

## 5.2 過剩 Gibbs 自由能及過剩熱焓

### 5.2.1 過剩 Gibbs 自由能

過剩吉布斯自由能(excess Gibbs energy)具有特別的重要性，藉由過剩吉布斯自由能可以求得非理想溶液之表徵。

$$\bar{G}_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (5-14)$$

(5-14)式在理想溶液時可將下式代入

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i$$

進而得到

$$\bar{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i f_i \quad (5-15)$$

而(5-14)(5-15)兩式之差即為

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (5-16)$$

(5-16)式左邊部分為部分過剩 Gibbs 自由能  $\bar{G}_i^E$ ，右邊的無因次比值

$\hat{f}_i/x_i f_i$ ，稱為溶液中 i 成份的活性係數(activity coefficient)，並以符號  $\gamma_i$

表示之。因此可定義

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$$

(5-16)式可改寫為

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (5-17)$$

將(5-17)式代入(5-13)式中可得

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nH^E}{RT^2} dT + \sum_i \ln \gamma_i dn_i \quad (5-18)$$

故可進而得到下列的公式：

$$\frac{V^E}{RT} = \left[ \frac{\partial(G^E/RT)}{\partial P} \right]_{T,x} \quad (5-19)$$

$$\frac{H^E}{RT} = -T \left[ \frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (5-20)$$

$$\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (5-21)$$

其中式(5-20)為定壓下過剩 Gibbs 自由能與溫度的關係，過剩 Gibbs 自由能可經由汽液相平衡數據求出，此式提供了汽液相平衡與過剩熱焓交互預測之可能性，如  $H^E$  為測量值，則吾人可從而得到  $G^E$  之相依性。

### 5.2.2 過剩熱焓

對於過剩熱焓系統的分類，Abbott et al. (1994) 將化合物分為三種類型，第一種為非極性(NP, nonpolar)，例如苯、四氯化碳、正己烷；以及具極性但分子間不結合之化合物(NA, polar but nonassociating)，例如丙酮、氯仿、乙醚等；與具極性但分子間會結合(A, polar and associating)，例如醋酸、乙醇、水，等。Abbott 等人檢視了 135 組於二元成分系統，細分了六種組合，並提出了如圖 5-1 的分類圖，圖中區域 I、II、VI 之過剩熱焓為正值，區域 III、IV、V 過剩熱焓為負值，吾人並將本研究實驗系統，與下面探討之化學品結構式附於附錄 B。

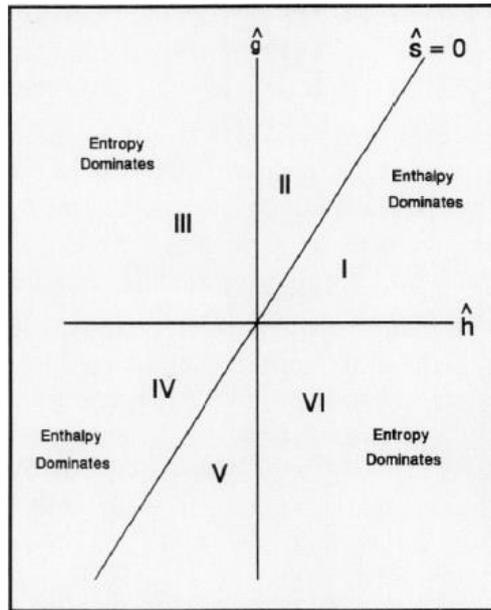


圖 5-1 溶液分類圖

1. NP/NP：過剩熱焓主要落於 I、VI 區，僅含有烷烴(alkanes)的系統普遍落於 I 區內，含有兩個烷烴或兩個芳烴(aromatics)，又或者含有一個烷烴與芳烴的系統，普遍會落在 VI 區，如苯(benzene)/正己烷(n-hexan)、正癸烷(n-decane)/正己烷(n-hexan)、2-甲基戊烷(2-methylpentane)/3-甲基戊烷(3-methylpentane)(Hamam, 1986)等二元成分系統，皆為 NP/NP 類系統。I、VI 兩種區域對於過剩熱焓之顯示皆為正值，過剩吉布斯自由能則為正與負，但本節吾人僅針對過剩熱焓作探討。
2. NA/NP：過剩熱焓主要落點於 I 區，但仍有少部分系統會出現在 II、V 區內，落在 II、V 區的這些系統通常含有芳烴(aromatics)、三極胺(tertiary amine)或氯烷(chlorine alkyl)，系統中含有乙腈(acetonitrile)者，往往傾向落於 II 區，且情況類似於較弱的 A/NP。

氯仿(chloroform)/正己烷(n-hexan)(I區)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate)/1,6-二氯己烷(1,6-dichlorohexane)(II區)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate)/1,4-二氯丁烷(1,4-dichloro-butane)(V區)(Comelli, 1995)等，皆為 NA/NP 類系統。

3. A/NP：此類溶液其過剩熱焓主要落點於 I、II 區，當醇類(alcohols)和羧酸(carboxylic acids)與烷烴混合時，往往會落於 II 區；當二級胺(secondary amines)和碳氫化合物(hydrocarbons)混合時，會類似於 NP/NP 混合。乙醇/2,4,4-三甲基-1-戊烯(2,4,4-trimethyl-1-pentene)、2-丙醇(2-propanol)/2,4,4-三甲基-1-戊烯(2,4,4-trimethyl-1-pentene)(Pekka, 2002)等，皆為 A/NP 類系統。對於這類型的組合，Pekka 指出，此類極性-非極性的系統，會因為極性的影響，產生不對稱性的偏斜現象，過剩熱焓最大值會產生在含極性化合物較小的區域，其探討的兩個系統，過剩熱焓之最大值皆在 0.35 左右，而非一般常見的左右對稱型；另一例子為(Battler, 1990)正己烷/甲醇系統，受到溫度與壓力的影響，於 303.15K 會產生不互溶的現象，特定區域內之莫爾分率皆不影響過剩熱焓值，其量測結果顯示，莫爾分率從 0.2 至 0.75 之過剩熱焓皆為定值，當溫度提升至 309.15K 時，此現象則消失。

4. NA/NA：有兩種常見的現象，有不同類型的化合物透過氫鍵發生

媒合(solvate)現象，如果媒合現象發生，過剩熱焓為負值，落點於 IV 區；若兩化合物皆為質子捐贈者，或是皆為質子受贈者，此時過剩熱焓往往落於 I、II 區，丙酮/氯仿系統為典型媒合現象的代表。Francesconi(1997)則探討了酯類與酯類混合的過剩熱焓，其中碳酸二甲酯(dimethyl carbonate)/乙酸乙烯酯(vinyl acetate)系統為負值；碳酸二甲酯/乙酸乙酯(ethyl acetate)、碳酸二甲酯/乙酸丙酯(propyl acetate)及碳酸二甲酯/乙酸丁酯(butyl acetate)系統皆為正值，原因是碳酸二甲酯的 C=O 基團與 C=C 基團的  $\pi$  電子有更強的交互作用，形成異類分子間的作用力，產生負值貢獻；而碳酸二甲酯和其他系統的烷基，則未有此類的交互作用產生，故呈現正值，此部分與吾人的實驗系統有類似之處。

5. A/NA:幾乎所有區域都有此類型的數據點，呈現出多樣化的表現，複雜的分子作用力造成了此類組合概括討論的困難度，相同分子的結合或靜電交互作用(A)，可能也會被相異分子的媒合現象所影響，但在低溫時或是水溶液系統，往往會落於第 III 區。Weidong et al. (2005)則探討了，碳酸二甲酯/1-丙醇、碳酸二甲酯/2-丙醇兩個系統，其過剩熱焓皆為正值，整體呈現出吸熱的反應。但是當酯類與醇類混合時，同時產生了兩種衝突的現象，一種為醇類的同類分子間有氫鍵，混合過程產生吸熱效應，過剩熱焓值為正；

另一種為酯類與醇類相異分子間亦有氫鍵，混合過程產生放熱效應，過剩熱焓值為負，此時過剩熱焓值就取決於何種現象為主導而定，吾人的實驗系統中就有此類型的比較。

6. A/A：在 Abbott et al. (1994)所探討的系統中，結合(association)或媒合(solvation)現象發生在所有的系統，水合現象有時甚至消除了物質的極性，或是抵銷掉了結合現象，例如許多醇/醇系統的混合，因此，在這部分很難有系統性的討論。吾人部分實驗系統中尚有醇與醇的混合。Zarie (2010)則以苯甲醇混合甲醇、乙醇、丙醇及丁醇等四組系統為探討對象，指出此類醇/醇混合涉及了兩種現象，其一，吸收熱能來破壞同類醇分子間氫鍵，此現象會提供過剩熱焓正值之貢獻；其二，釋放熱能來產生氫鍵鍵結異類醇分子，此現象會提供過剩熱焓負值之貢獻，此時過剩熱焓值就取決於何種現象為主導而定。上述四組系統中只有苯甲醇/甲醇為負值，其他皆為正，且隨著碳數增加，過剩熱焓值有上升的趨勢，此部分作者未多作說明，但吾人研判是碳數較多的醇類穩定度較高，破壞其分子間氫鍵時需吸收的熱量也較大，導致過剩熱焓值增加。

## 5.3 過剩熱焓實驗之測量

### 5.3.1 實驗藥品及實驗裝置

本章過剩熱焓實驗所使用之藥品與之前 4.3 章節所提之過剩容積實驗相同，藥品項目與純度已詳細列於表 4-1，本章節故不再贅述。

本研究用來量測過剩焓值之實驗裝置為溶液熱卡計 (Solution Calorimeter, Parr 6755)，熱卡計內部裝置如圖 5-2 所示。

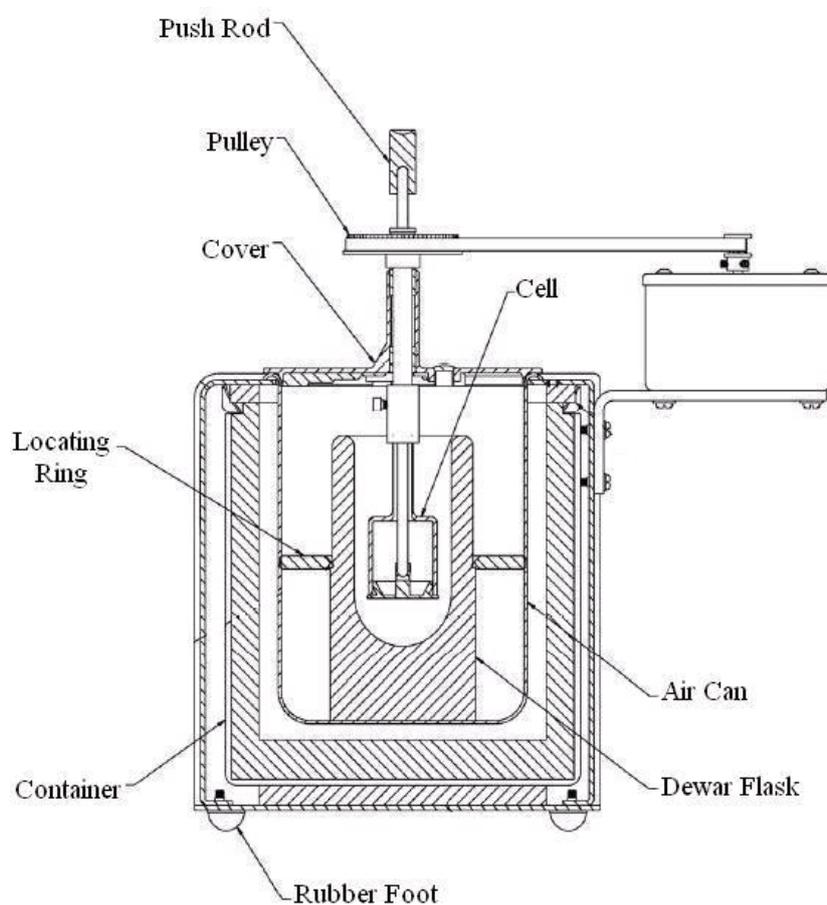


圖 5-2 熱卡計內部裝置示意圖

在實驗過程中分成三個時期，如圖 5-3 所示，說明如下：

(A) 前期(Preperiod)：

將藥品稱取完之後，分別放入內部小玻璃容器(Cell)和真空絕熱 Dewar 瓶中，開啟馬達，讓 Cell 轉動，使 Cell 內之藥品和 Dewar 瓶中的藥品達到熱平衡。

(B) 反應(Reaction)：

待 Cell 和 Dewar 瓶中的藥品達熱平衡，迅速推下 Push Rod，讓 Cell 中的藥品流入 Dewar 瓶中，和 Dewar 瓶中的藥品混合，發生反應並且產生溫度變化。

(C) 後期(Postperiod)：

持續讓 Cell 轉動，攪拌 Dewar 瓶中的藥品，使其達到另一個熱平衡狀態。

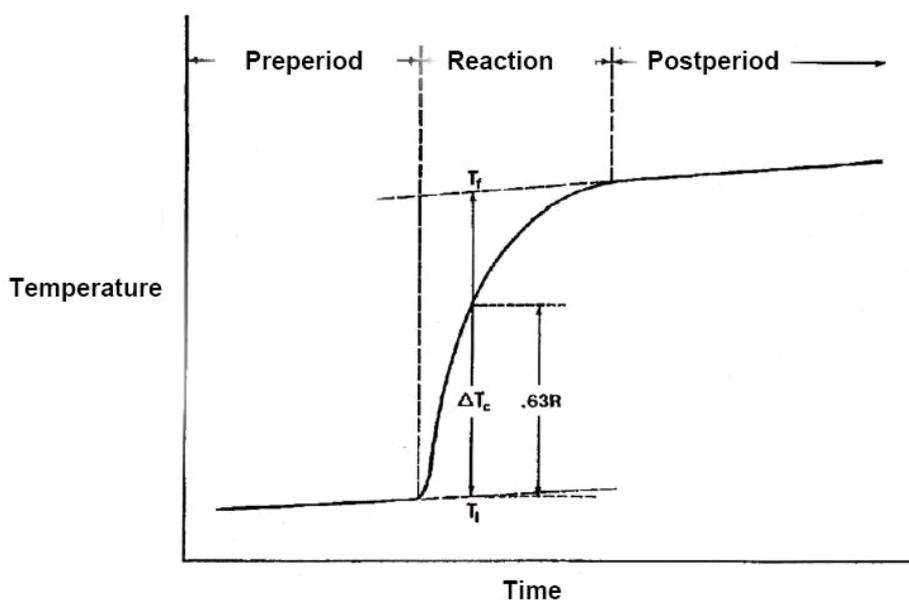


圖 5-3 熱卡計溫度變化圖

### 5.3.2 實驗原理及方法

一個混合程序經常伴隨著熱效應，如果混合發生在等壓的批次生產或者在穩定的流動程序裡，混合所帶來的效應就是焓值的變化。因此熱效應實驗的目的在於測定狀態性質的變化，雖然它也可以從其它形式的測量去計算混合熱，但實驗的測量通常是由熱卡計實驗中得到，大多數的量測都是利用定壓絕熱的熱卡計，其可以示意圖 5-4 來表示。在一開始未混合前之溫度為  $T_1$ ，之後將各成分以絕熱的方式加以混合，混合物最後達到的溫度為  $T_a$ ，如果這程序是吸熱的，則  $T_a < T_1$ ，且測量使混合物達到  $T_1$  時，所需的熱能，應用熱力學第一定律如下：

$$\Delta H = W_e \quad (5-22)$$

如果混合程序是放熱的，則  $T_a > T_1$ ，且測量使系統回到溫度  $T_1$  所需要的熱能，由第一定律可得到

$$\Delta H = -W_e \quad (5-23)$$

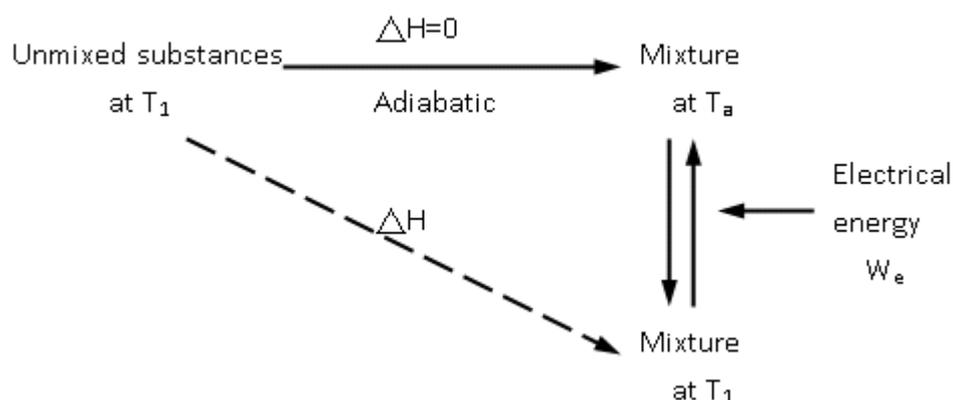


圖 5-4 絕熱混合過程示意圖

一般來講發生狀態改變，在系統達到熱平衡的時間裡會有一些熱量的供給與散失，通常在熱卡計裡會有攪拌器來幫助反應物的混合或者促使系統達到熱平衡，而機械功藉由攪拌作用在系統上，導致連續在系統裡加入少量的能量。

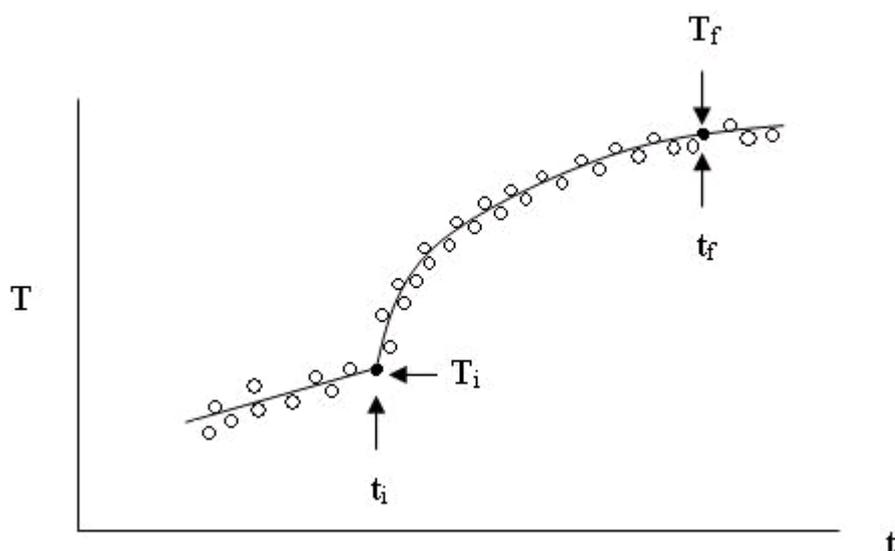


圖 5-5 熱卡計溫度變化圖

熱卡計溫度的變化如圖 5-5，此圖乃假設經由熱卡計內壁的热散失量是可忽略的，以及由攪拌所產生進入系統的能量是有限的。當反應是初始時期，初始溫度在時間  $t_i$  瞬間以  $T_i$  表示，初期(pre-period)的溫度變化速率  $(dT/dt)_i$  接近線性，後期(post-period)末溫度因反應經過一段很長的時間，亦可以得到近似線性變化的溫度變化速率  $(dT/dt)_f$ 。基本上吾人可藉由牛頓冷卻定律來估算熱散失的影響，

$$\frac{dq}{dt} = -h(T - T_s) \quad (5-24)$$

其中  $T_s$  是外界的溫度， $h$  是一個熱傳係數，與熱卡計跟外界隔離的熱

傳導度有關。進入系統的機械動力(dw/dt)由 P 來表示，其假設為常數和時間 t 無關，A 代表熱傳面積並假設為常數，因此

$$mC_p \frac{dT}{dt} = \frac{dH}{dt} = P - hA(T - T_s) \quad (5-25)$$

或

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{leak+stir} = \frac{1}{mC_p} [P - hA(T - T_s)] \quad (5-26)$$

顯示在圖 5-27 中之溫度差  $T_f - T_i$ ，可藉由下式求得：

$$T_f - T_i = \Delta T + \int_{t_i}^{t_f} \left(\frac{dT}{dt}\right)_{leak+stir} dt \quad (5-27)$$

其中  $\Delta T = T_1 - T_0$  則為由於絕熱反應所產生之溫度變化，而積分項乃為

由於熱散失和攪拌動力進入系統所改變的淨變化。因此變成下式

$$T_f - T_i = \Delta T + \int_{t_i}^{t_f} \left(\frac{dT}{dt}\right)_{leak+stir} dt \quad (5-28)$$

若假設  $hA(T - T_s) = 0$  且 P 為定值，則式(5-27)可寫成

$$\Delta T = T_f - T_i - \frac{dT}{dt} (t_f - t_i) \quad (5-29)$$

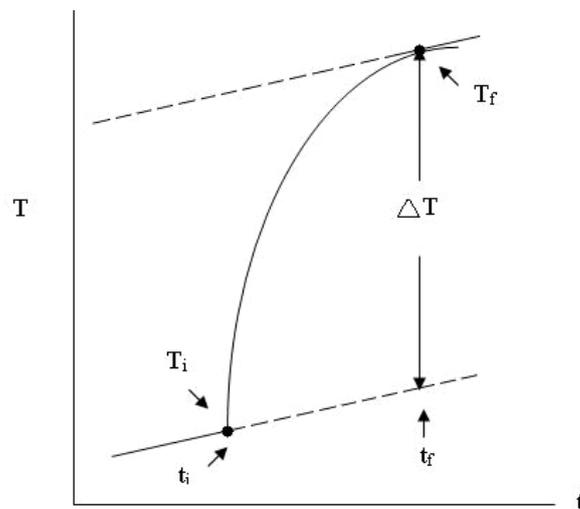


圖 5-6 溫度變化圖

於是 $\Delta T$ 在此條件下，即為圖 5-6 中兩條平行線間之垂直距離。

一個更實際的可能狀況，為  $hA(T-T_s)$  值很小但卻不能忽略，且  $P$  為定值。在此情況下，溫度的變化圖如圖 5-7 所示，其中溫度變化速率  $(dT/dt)_i$  在  $t_i$  不同於在  $t_f$  下的末速率  $(dT/dt)_f$ ， $\Delta T$  可以由下式來獲得：

$$\Delta T = T_f - T_i - \left(\frac{dT}{dt}\right)_i (t_d - t_i) - \left(\frac{dT}{dt}\right)_f (t_f - t_d) \quad (5-30)$$

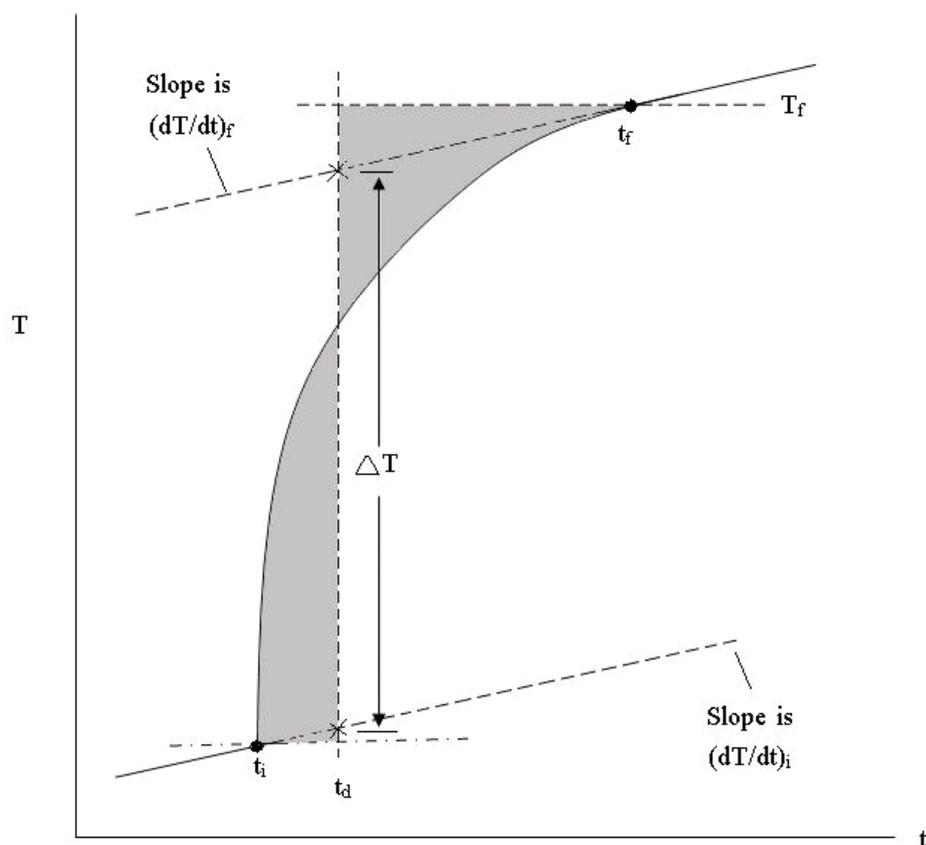


圖 5-7 溫度變化圖

其中  $t_d$  被選擇使得圖 5-7 裡的  $t_d$  左右兩個陰影區域面積是相同。總歸來說，在反應的前後都需要一段夠長的時期，來估算  $(dT/dt)_i$  和  $(dT/dt)_f$ 。

而本實驗是藉由熱卡計來量測熱量  $Q$  的改變量，先利用溫度值

測得知整體系統溫度改變量 $\Delta T$ ，再乘以一個熱當量數 $e$ ，即可求得 $Q$

$$Q = (\Delta T) \cdot (e) \quad (5-31)$$

其中熱當量數 $e$ 是藉由下面標準化(standardization)步驟所求得，使用三羥氧甲基胺甲烷(TRIS)以及 $0.1N$ 的 $HCl$ 溶液，如在 $25^\circ C$ 下， $0.5$ 克的TRIS溶解於 $100ml$ 的 $0.1N$  $HCl$ 溶液中，會產生 $58.738$ 卡的熱量，吾人可進一步利用下式可求得熱當量數 $e$ ：

$$Q = m[58.738 + 0.3433(25 - T_{.63R})] \quad (5-32)$$

$$e = Q/\Delta T \quad (5-33)$$

其中 $m$ 是TRIS的重量，單位是克(g)， $T_{.63R}$ 是由溫度變化圖5-3決定的，首先將前期溫度曲線往右延伸與後期的溫度曲線向左延伸，取兩延長線之間的距離 $R$ ，其 $T_{.63R}$ 即為對應 $0.63R$ 高度的溫度， $0.3433(25 - T_{.63R})$ 這一項，則是以 $25^\circ C$ 為參考點，用以調整當溫度低於或高於 $25^\circ C$ 時，其他溫度下的反應熱值。然後進一步利用(5-34)式求出空熱卡計的熱當量值 $e'$

$$e' = e - m'(0.99894) \quad (5-34)$$

其中 $m'$ 是溶液的重量，單位是克(g)， $0.99884$ 是溶液的比熱值，其單位是 $cal/g^\circ C$

從求出的 $e'$ 值，之後即可利用(5-35)式求得熱量改變量

$$Q = -\Delta T \cdot (n_1 \cdot C_{P1} + n_2 \cdot C_{P2} + e') \quad (5-35)$$

其中  $\Delta T$  是溫度改變量，單位是  $^{\circ}\text{C}$ ， $n_1$  和  $n_2$  分別代表物質 1 和 2 的莫耳數， $C_{p1}$  和  $C_{p2}$  分別代表物質 1 和 2 的比熱值，單位是  $\text{cal/mole}^{\circ}\text{C}$

求得  $Q$  後再除以物質 1 和物質 2 的總莫耳數，即可算出莫耳過剩焓值  $H^E$ ，如(5-36)式

$$H^E = Q / n_{total} \quad (5-36)$$

### 5.3.3 迴歸方法

本過剩熱焓實驗使用 NRTL 以及 Wilson 熱力學模式來迴歸數據以求取模式參數，附錄 A 內有此二模式之二元成份過剩吉布斯自由能之定義，藉由(5-37)式，可推得(5-38)式 NRTL 模式之過剩熱焓值。

$$H^E = -RT^2 \left[ \frac{\partial \left( \frac{G^{ex}}{RT} \right)}{\partial T} \right] \quad (5-37)$$

NRTL 模式如下：

$$H^E = RTx_1x_2 \left[ \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} + \frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} - \alpha_{12} \left( \frac{x_1\tau_{21}^2G_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2} + \frac{x_2\tau_{12}^2G_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2} \right) \right] \quad (5-38)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12}) \quad (5-39)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21}) \quad (5-40)$$

$$\tau_{12} = A_{12} + \frac{b_{12}}{RT} \quad (5-41)$$

$$\tau_{21} = A_{21} + \frac{b_{21}}{RT} \quad (5-42)$$

本研究將 NRTL 模式中之  $\alpha$  固定在 0.3，並將  $A_{12}$ 、 $A_{21}$  兩參數設定

為零，然後以非線性最小平方法(non-linear least squares)進行數據之迴歸，以求得最佳之參數 $b_{12}$ 、 $b_{21}$ 值。

另外可使用 Wilson 模式來進行迴歸，附錄 A 為二元成份之過剩吉布斯自由能定義，藉由(5-37)式同樣可推得(5-43)式：

$$H^E = x_1 x_2 \left[ \frac{a_{12} \Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} + \frac{a_{21} \Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right] \quad (5-43)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp \frac{-a_{12}}{RT} \quad (5-44)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp \frac{-a_{21}}{RT} \quad (5-45)$$

當中 $V$ 乃純成分莫耳體積，此處亦是以非線性最小平方法進行數據之迴歸，以求得最佳之參數 $a_{12}$ 、 $a_{21}$ 值。

### 5.3.4 實驗步驟

實驗部份大致分為三部份：

#### A. 熱卡計熱當量數之量測：

此部份實驗目的是利用鹽酸以及三羥氧甲基胺甲烷(TRIS)，來確定熱卡計的熱當量數。實驗步驟如下：

1. 配置 0.1N 的 HCl 溶液，並且取 100ml 置放於 Dewar 瓶中。
2. 以電子天秤秤取 0.5 克的三羥氧甲基胺甲烷(TRIS)，置放於 Cell 的底盤上，將 Cell 裝配於熱卡計內。
3. 開啟溫度紀錄 data logger 功能，溫度每 3 秒會紀錄一次，此功能

會將溫度記錄於記憶體內。

4. 啟動 stirrer 馬達讓 Cell 轉動，使熱卡計內的系統達到第一次熱平衡。
5. 當達到熱平衡時，迅速按下 Push Rod，使 Cell 下面的底盤推開，讓 Cell 和 Dewar 瓶中的兩藥品混合產生反應。
6. 持續讓 Cell 轉動，直到達到另一次的熱平衡之後，先關閉 data logger 功能，再關閉 stirrer 馬達讓 Cell 停止轉動。
7. 讀取溫度記錄器內記憶體的溫度資料。

#### B. 測試系統：

此部份實驗目的是將甲苯和氯苯兩藥品混合後，量測該容易之過剩焓值，並與文獻值作比較，來確定本研究中熱卡計的實驗步驟之正確性。實驗步驟如下：

1. 以電子天秤秤取適量的甲苯以及氯苯，分別置放於 Cell 和 Dewar 瓶中，將 Cell 裝配於熱卡計內。
2. 開啟溫度紀錄 data logger 功能，溫度每 3 秒會紀錄一次，此功能會將溫度記錄於記憶體內。
3. 啟動 stirrer 馬達讓 Cell 轉動，使熱卡計內的系統達到第一次熱平衡。
4. 當達到熱平衡時，迅速按下 Push Rod，使 Cell 下面的底盤推開，

讓 Cell 和 Dewar 瓶中的兩藥品混合產生反應。

5. 持續讓 Cell 轉動，直到達到另一次的熱平衡之後，先關閉 data logger 功能，再關閉 stirrer 馬達讓 Cell 停止轉動。
6. 讀取溫度紀錄器內記憶體的温度資料。

欲做不同之莫耳分率實驗時，其步驟亦同於上面所敘述。

#### C. 主要實驗：

此部份之目的乃是使用熱卡計裝置，來測量本研究所探討之六個二元成份系統，包括了丙二醇/碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯/丙二醇、乙醇/碳酸二乙酯、乙醇/碳酸丙烯酯、乙醇/丙二醇及碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯，等系統在 25°C 下的過剩焓值數據，實驗步驟同上。

## 5.4 過剩熱焓實驗結果與 Wilson/NRTL 模式關聯

吾人以 5.3.4 節之實驗方法，來測量以下之六個二元成份系統，於 25°C 之過剩熱焓實驗所得之數據，其中包括丙二醇/碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯/丙二醇、乙醇/碳酸二乙酯、乙醇/碳酸丙烯酯、乙醇/丙二醇及碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯等，其過剩熱焓實驗所得之數據，並使用 5.3.3 節所提之 Wilson、NRTL 模式來迴歸，關聯結果分別列於表 5-2~5-13，並顯示在圖 5-8~5-19 中。

表 5-1 甲苯/氯苯系統文獻值 Tanaka (1976)與實驗值之比較(T=25°C)

$x_1$	文獻值 $H_{liter}^E$ (J/mol)	This work $H_{exp}^E$ (J/mol)	ARD(%)
0.10	-44.54	-43.84	1.57
0.20	-78.93	-80.61	2.12
0.25	-91.98	-90.27	1.85
0.30	-102.66	-103.44	0.75
0.35	-110.04	-112.27	2.02
0.40	-115.62	-113.38	1.93
0.45	-118.36	-120.48	1.79
0.50	-118.67	-119.81	0.96
0.55	-116.7	-116.84	0.12
0.60	-112.55	-110.54	1.78
0.65	-105.83	-103.88	1.84
0.70	-96.89	-95.15	1.79
0.75	-85.88	-84.37	1.75
0.80	-72.72	-73.51	1.08
0.85	-57.35	-56.47	1.53
0.90	-39.93	-40.52	1.47
		AARD(%)	1.52

表 5-2 碳酸二乙酯(1)/丙二醇(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 NRTL 模式擬合值之比較

$X_1$	$H_{exp}^E$ (J/mole)	$H_{cal}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	72.81	69.07	3.74	5.13
0.2	120.31	120.57	0.26	0.21
0.3	152.88	155.92	3.04	1.98
0.4	170.47	176.25	5.78	3.39
0.5	176.16	182.33	6.17	3.50
0.6	169.50	174.45	4.95	2.92
0.7	150.29	152.79	2.5	1.66
0.8	116.21	116.93	0.72	0.61
0.9	67.52	66.36	1.16	1.71
AARD(%) <sup>3</sup>				2.35

1.  $|H_{exp}^E - H_{cal}^E| = \Delta H^E$ ,

2.  $ARD(\%) = \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$ ,    3.  $AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$

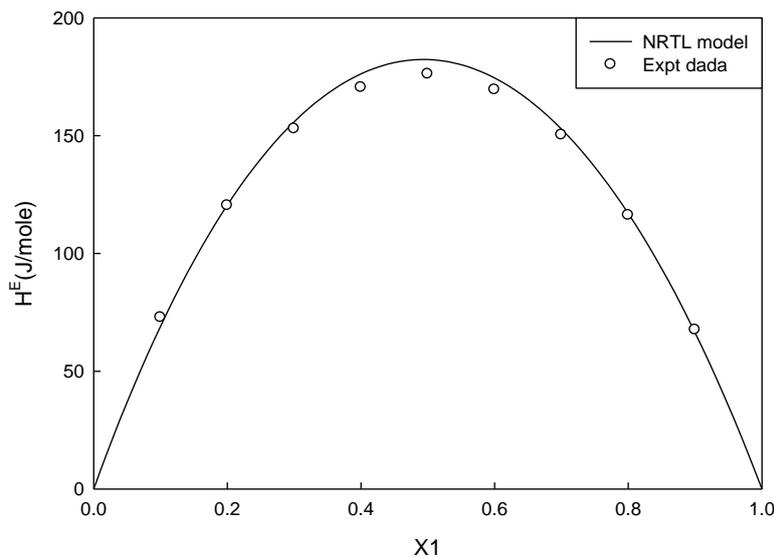


圖 5-8 碳酸二乙酯/丙二醇系統之過剩熱焓(T=25°C)

表 5-3 碳酸二乙酯(1)/丙二醇(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Wilson 模式擬合值之比較

$X_1$	$H_{exp}^E$ (J/mole)	$H_{cal}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	72.81	74.96	2.15	2.95
0.2	120.31	120.49	0.18	0.14
0.3	152.88	149.19	3.69	2.41
0.4	170.47	165.49	4.98	2.92
0.5	176.16	170.79	5.37	3.04
0.6	169.50	165.09	4.41	2.60
0.7	150.29	147.41	2.88	1.91
0.8	116.21	115.97	2.24	0.20
0.9	67.52	68.11	0.59	0.87
AARD(%) <sup>3</sup>				1.89

$$1. |H_{exp}^E - H_{cal}^E| = \Delta H^E,$$

$$2. ARD(\%) = \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%, \quad 3. AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$$

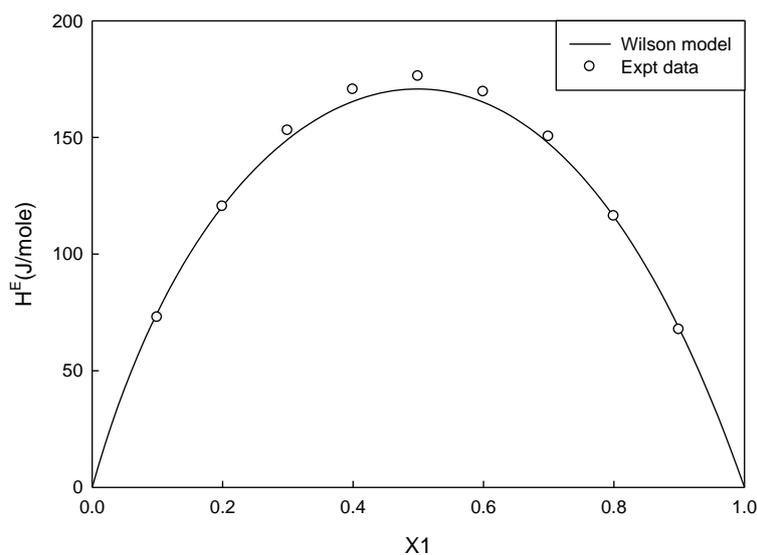


圖 5-9 碳酸二乙酯/丙二醇系統之過剩熱焓(T=25°C)

表 5-4 碳酸二乙酯(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值  
與 NRTL 模式擬合值之比較

$X_1$	$H_{exp}^E$ (J/mole)	$H_{cal}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	45.52	46.23	0.71	1.56
0.2	80.01	81.60	1.59	1.99
0.3	104.77	106.49	1.72	1.64
0.4	119.83	121.18	1.53	1.12
0.5	125.03	125.86	0.83	0.66
0.6	121.97	120.65	1.32	1.08
0.7	107.86	105.57	2.29	2.12
0.8	83.11	80.54	2.57	3.09
0.9	47.64	45.43	2.21	4.63
AARD(%) <sup>3</sup>				2.00

$$1. |H_{exp}^E - H_{cal}^E| = \Delta H^E,$$

$$2. ARD(\%) = \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%, \quad 3. AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$$

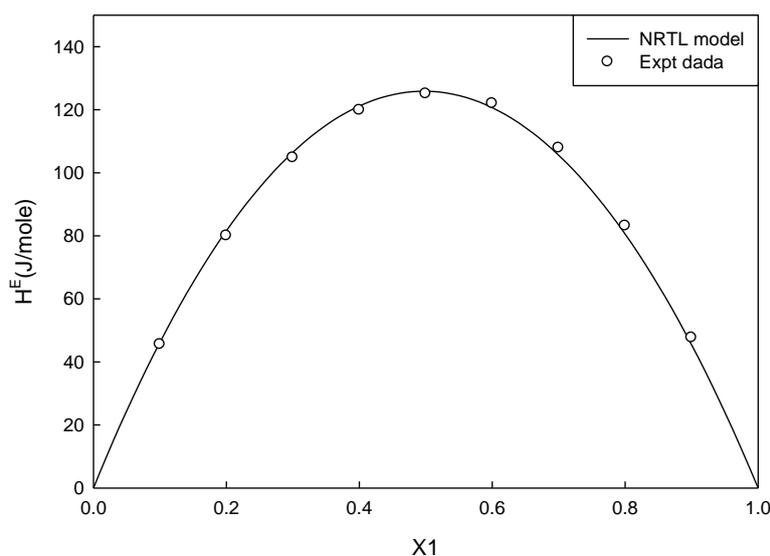


圖 5-10 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統之過剩熱焓(T=25°C)

表 5-5 碳酸二乙酯(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值  
與 Wilson 模式擬合值之比較

$X_1$	$H_{exp}^E$ (J/mole)	$H_{cal}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	45.52	43.50	2.02	4.43
0.2	80.01	77.27	2.74	3.42
0.3	104.77	101.97	2.80	2.67
0.4	119.83	117.83	2.00	1.67
0.5	125.03	124.74	0.29	0.23
0.6	121.97	122.29	0.32	0.26
0.7	107.86	109.78	1.92	1.78
0.8	83.11	86.20	3.09	3.71
0.9	47.64	50.20	2.56	5.37
AARD(%) <sup>3</sup>				2.62

$$1. |H_{exp}^E - H_{cal}^E| = \Delta H^E,$$

$$2. ARD(\%) = \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%, \quad 3. AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$$

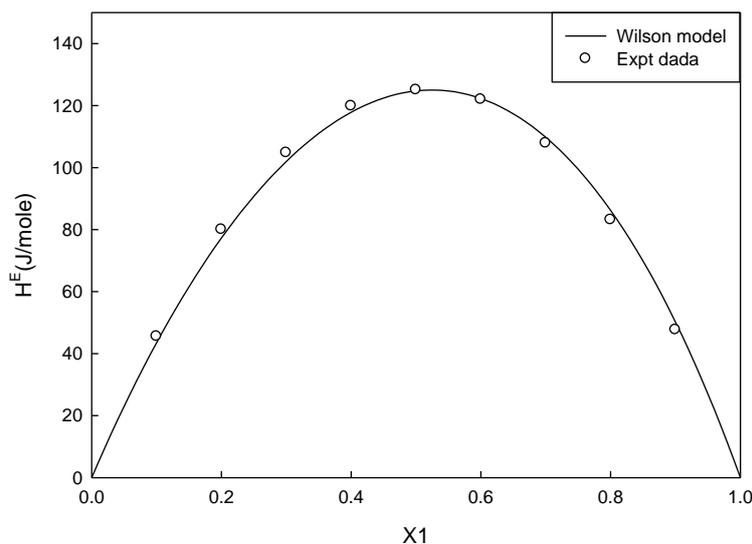


圖 5-11 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統之過剩熱焓(T=25°C)

表 5-6 碳酸二乙酯(1)/乙醇(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 NRTL 模式擬合值之比較

$X_1$	$H_{exp}^E$ (J/mole)	$H_{cal}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	43.01	40.22	2.79	3.83
0.2	71.97	70.68	1.29	4.69
0.3	92.54	91.79	0.75	2.06
0.4	103.80	103.90	0.10	0.22
0.5	105.92	107.30	1.38	1.91
0.6	97.89	102.22	4.43	1.61
0.7	84.27	88.85	4.58	3.20
0.8	63.88	67.31	3.43	5.65
0.9	35.11	37.68	2.57	6.21
AARD(%) <sup>3</sup>				3.67

$$1. |H_{exp}^E - H_{cal}^E| = \Delta H^E,$$

$$2. ARD(\%) = \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%, \quad 3. AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$$

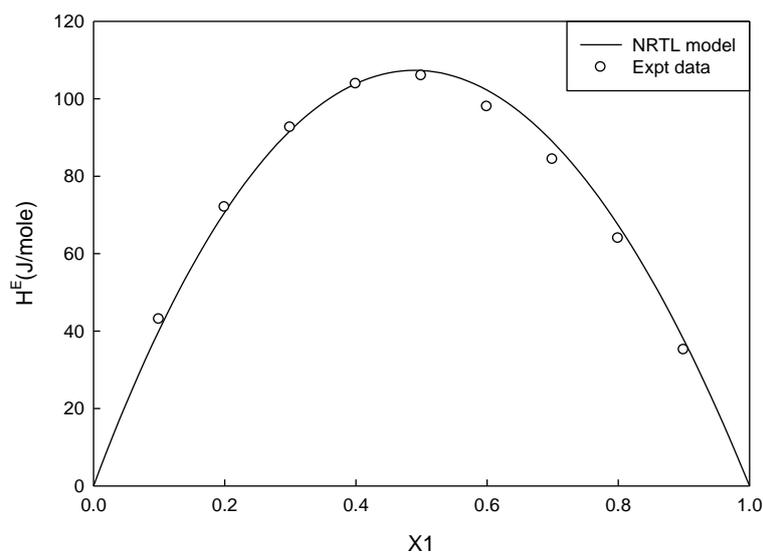


圖 5-12 碳酸二乙酯/乙醇系統之過剩熱焓(T=25°C)

表 5-7 碳酸二乙酯(1)/乙醇(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Wilson 模式擬合值之比較

$X_1$	$H_{exp}^E$ (J/mole)	$H_{cal}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	43.01	44.66	1.65	3.84
0.2	71.97	75.35	3.38	4.70
0.3	92.54	94.45	1.91	2.06
0.4	103.80	103.57	0.23	0.22
0.5	105.92	103.89	2.03	1.92
0.6	97.89	96.31	1.58	1.61
0.7	84.27	81.57	2.70	3.20
0.8	63.88	60.27	3.61	5.65
0.9	35.11	32.93	2.18	6.20
AARD(%) <sup>3</sup>				3.26

$$1. |H_{exp}^E - H_{cal}^E| = \Delta H^E,$$

$$2. ARD(\%) = \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%, \quad 3. AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$$

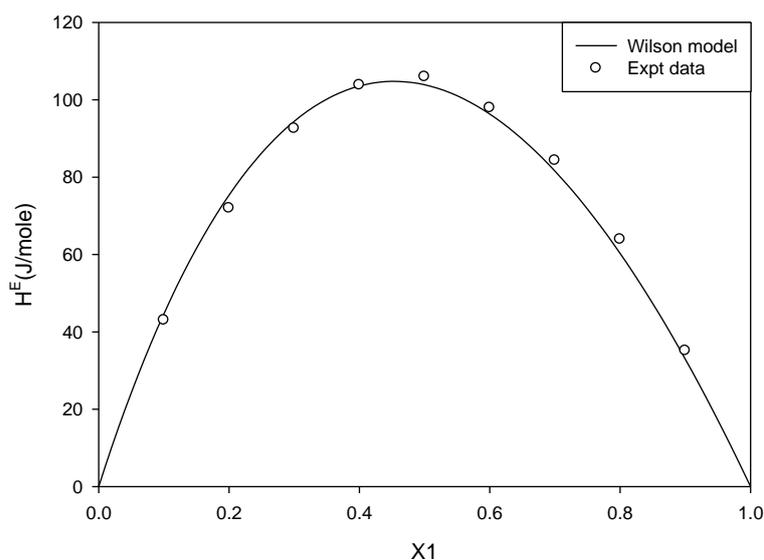


圖 5-13 碳酸二乙酯/乙醇系統之過剩熱焓(T=25°C)

表 5-8 乙醇(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 NRTL 模式擬合值之比較

$X_1$	$H_{exp}^E$ (J/mole)	$H_{cal}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	-61.55	-62.33	0.78	1.26
0.2	-109.47	-110.11	0.64	0.58
0.3	-144.02	-143.79	0.23	0.15
0.4	-164.93	-163.72	1.21	0.73
0.5	-172.38	-170.12	2.26	1.31
0.6	-166.80	-163.12	3.68	2.20
0.7	-148.57	-142.74	5.83	3.92
0.8	-113.66	-108.90	4.76	4.18
0.9	-64.21	-61.42	2.79	4.34
AARD(%) <sup>3</sup>				2.07

$$1. |H_{exp}^E - H_{cal}^E| = \Delta H^E,$$

$$2. ARD(\%) = \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%, \quad 3. AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$$

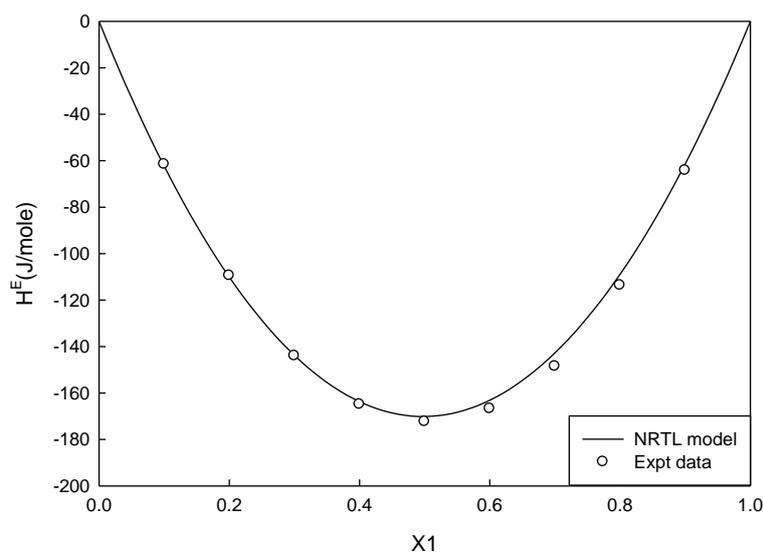


圖 5-14 乙醇/碳酸丙烯酯系統之過剩熱焓(T=25°C)

表 5-9 乙醇(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Wilson 模式擬合值之比較

$X_1$	$H_{exp}^E$ (J/mole)	$H_{cal}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	-61.55	-61.00	0.55	0.89
0.2	-109.47	-108.64	0.83	0.75
0.3	-144.02	-143.30	0.72	0.49
0.4	-164.93	-165.17	0.24	0.14
0.5	-172.38	-174.22	1.84	1.06
0.6	-166.80	-170.13	3.33	1.99
0.7	-148.57	-152.22	3.65	2.45
0.8	-113.66	-119.32	5.55	4.97
0.9	-64.21	-69.55	5.34	8.31
AARD(%) <sup>3</sup>				2.34

$$1. |H_{exp}^E - H_{cal}^E| = \Delta H^E,$$

$$2. ARD(\%) = \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%, \quad 3. AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$$

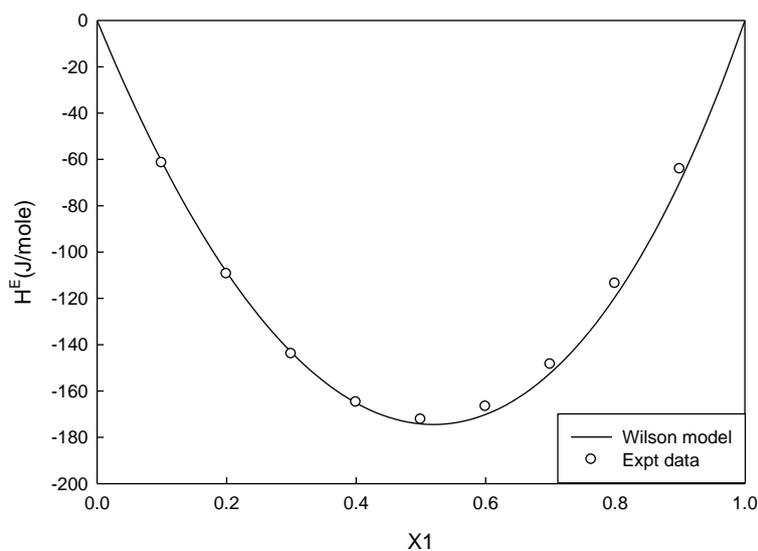


圖 5-15 乙醇/碳酸丙烯酯系統之過剩熱焓(T=25°C)

表 5-10 乙醇(1)/丙二醇(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 NRTL 模式擬合值之比較

$X_1$	$H_{exp}^E$ (J/mole)	$H_{cal}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	53.04	55.39	2.35	4.43
0.2	94.97	98.13	3.16	3.32
0.3	122.81	128.63	5.82	4.73
0.4	140.93	147.16	6.23	4.42
0.5	147.11	153.83	6.72	4.56
0.6	145.30	148.54	3.24	2.22
0.7	129.29	131.05	1.76	1.36
0.8	101.41	100.92	0.49	0.48
0.9	60.58	57.51	3.07	5.06
AARD(%) <sup>3</sup>				3.40

$$1. |H_{exp}^E - H_{cal}^E| = \Delta H^E,$$

$$2. ARD(\%) = \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%, \quad 3. AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$$

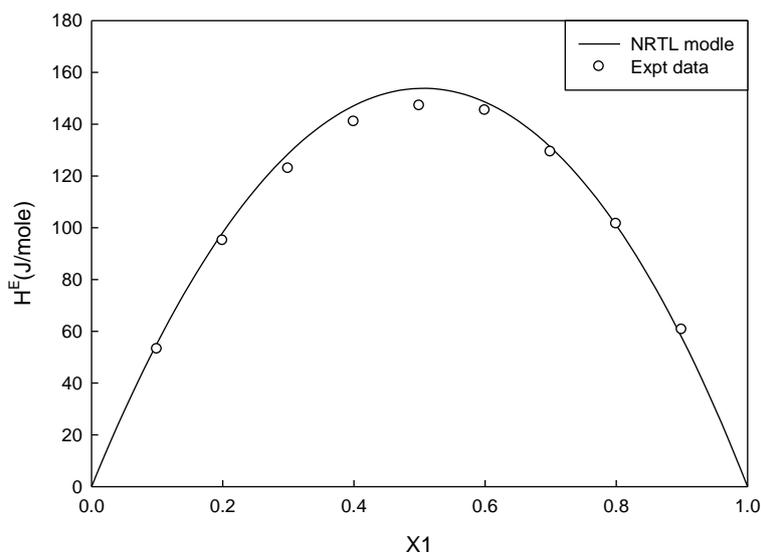


圖 5-16 乙醇/丙二醇系統之過剩熱焓(T=25°C)

表 5-11 乙醇(1)/丙二醇(2)系統於25°C之過剩熱焓實驗值與 Wilson 模式擬合值之比較

$X_1$	$H_{exp}^E$ (J/mole)	$H_{cal}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	53.04	51.51	1.53	2.88
0.2	94.97	90.45	4.52	4.75
0.3	122.81	118.17	4.64	3.77
0.4	140.93	135.53	5.40	3.83
0.5	147.11	142.98	4.13	2.80
0.6	145.30	140.48	4.82	3.31
0.7	129.29	127.38	1.91	1.47
0.8	101.41	102.12	0.71	0.70
0.9	60.58	61.62	1.04	1.71
AARD(%) <sup>3</sup>				2.80

$$1. |H_{exp}^E - H_{cal}^E| = \Delta H^E,$$

$$2. ARD(\%) = \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%, \quad 3. AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$$

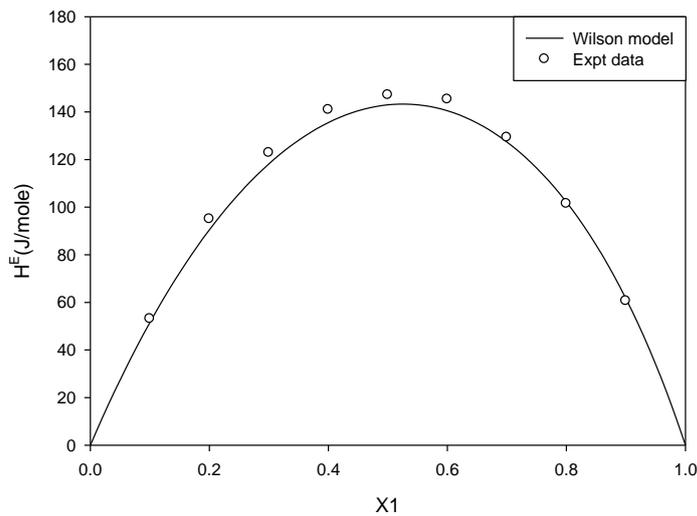


圖 5-17 乙醇/丙二醇系統之過剩熱焓(T=25°C)

表 5-12 丙二醇(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 NRTL 模式擬合值之比較

$X_1$	$H_{exp}^E$ (J/mole)	$H_{cal}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	68.37	64.21	4.16	6.08
0.2	115.1	112.46	2.64	2.29
0.3	145.9	145.88	0.02	0.01
0.4	162.42	165.31	2.89	1.77
0.5	168.83	171.29	2.46	1.45
0.6	161.22	164.1	2.88	1.78
0.7	144.71	143.76	0.95	0.65
0.8	111.98	110.01	1.97	1.75
0.9	65.77	62.34	3.43	5.21
AARD(%) <sup>3</sup>				2.23

$$1. |H_{exp}^E - H_{cal}^E| = \Delta H^E,$$

$$2. ARD(\%) = \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%, \quad 3. AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$$

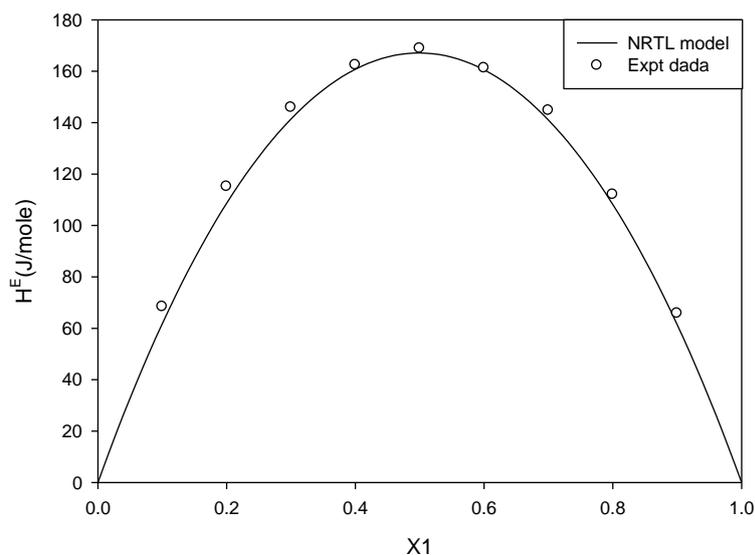


圖 5-18 丙二醇/碳酸丙烯酯系統之過剩熱焓(T=25°C)

表 5-13 丙二醇(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Wilson 模式擬合值之比較

$X_1$	$H_{exp}^E$ (J/mole)	$H_{cal}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	68.37	72.54	4.17	6.09
0.2	115.1	118.23	3.13	2.71
0.3	145.9	145.96	0.06	0.04
0.4	162.42	160.47	1.95	1.20
0.5	168.83	164.22	4.61	2.73
0.6	161.22	158.15	3.07	1.90
0.7	144.71	141.94	2.77	1.91
0.8	111.98	113.76	1.78	1.58
0.9	65.77	69.42	3.65	5.54
AARD(%) <sup>3</sup>				2.63

$$1. |H_{exp}^E - H_{cal}^E| = \Delta H^E,$$

$$2. ARD(\%) = \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%, \quad 3. AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$$

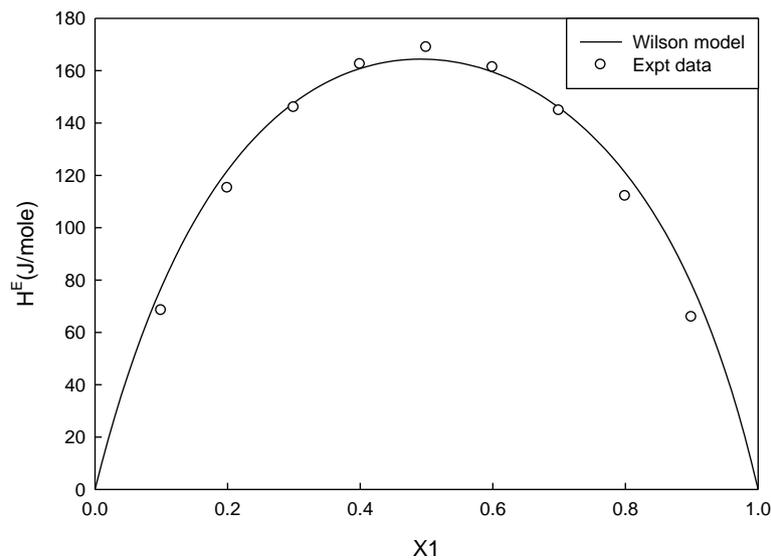


圖 5-19 丙二醇/碳酸丙烯酯系統之過剩熱焓(T=25°C)

## 5.5 Redlich-Kister 模式關聯

本節中針對所量測之二元成分系統的過剩焓值數據，另外採用 Redlich-Kister 經驗模式來迴歸，該式常被用於關聯過剩熱焓數據，此經驗式為一個多項式，可用來確認所呈現之實驗數據是否平滑，本身不具有特殊之物理意義。Redlich-Kister 模式之定義如下：

$$H^E = x_1(1-x_1) \sum_{j=0}^n a_j (2x_1 - 1)^j \quad (5-46)$$

式中  $x_1$  為成分 1 之莫耳分率， $a_j$  為關聯式之參數， $n$  為數據點數。

以 Redlich-Kister 經驗式迴歸後之實驗數據可以下式來計算其標準差 (standard deviation)、RMAD (root mean square deviation)

$$\sigma(H^E) = \left[ \frac{\sum (H_{exp}^E - H_{cal}^E)^2}{(n-p)} \right]^{1/2} \quad (5-47)$$

其中  $H_{exp}^E$  為實驗值， $H_{cal}^E$  為 Redlich-Kister 經驗式迴歸值， $n$  為實驗點個數， $p$  為參數個數。

表 5-14 碳酸二乙酯(1)/丙二醇(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Redlich-Kister 經驗式擬合值之比較

$X_1$	$H_{exp}^E$ (J/mole)	$H_{cal}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	72.81	72.45	0.36	0.49
0.2	120.31	120.57	0.26	0.21
0.3	152.88	152.21	0.67	0.34
0.4	170.47	170.67	0.20	0.11
0.5	176.16	176.50	0.34	0.19
0.6	169.50	169.31	0.19	0.11
0.7	150.29	149.81	0.48	0.31
0.8	116.21	116.63	0.42	0.36
0.9	67.52	67.17	0.35	0.51
AARD(%) <sup>3</sup>				0.30

$$1. |H_{exp}^E - H_{cal}^E| = \Delta H^E,$$

$$2. ARD(\%) = \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%, \quad 3. AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$$

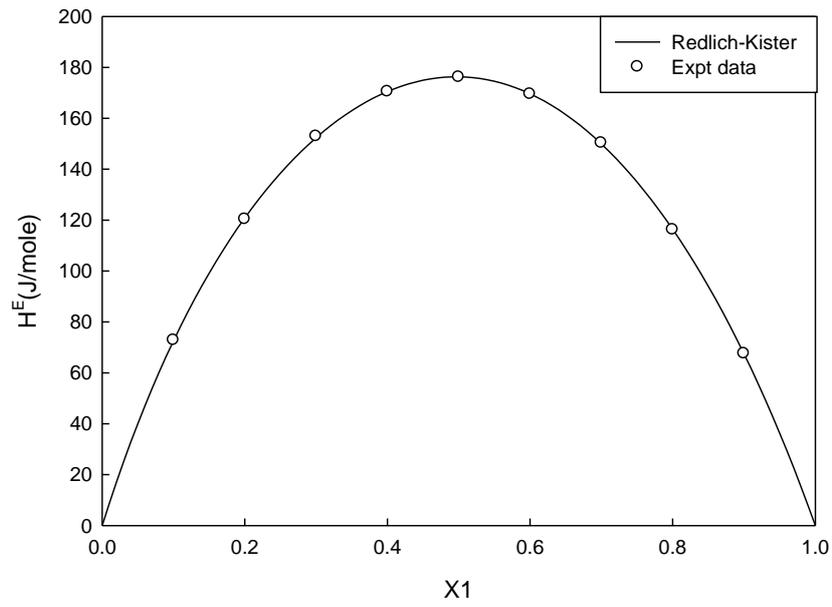


圖 5-20 碳酸二乙酯/丙二醇系統與 Redlich-Kister 經驗式

表 5-15 碳酸二乙酯/丙二醇 Redlich-Kister 經驗式迴歸所得之參數

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$\% \sigma(H^E)$
705.20	-7.46	84.36	-43.52	45.65	0.40

$$\sigma(H^E) = \left[ \frac{\sum(H_{exp}^E - H_{cal}^E)}{(n-p)} \right]^{1/2} \quad \text{單位：J/mol}$$

表 5-16 碳酸二乙酯(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值  
與 Redlich-Kister 經驗式擬合值之比較

$X_1$	$H_{\text{exp}}^E$ (J/mole)	$H_{\text{cal}}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	45.52	45.72	0.20	0.43
0.2	80.01	80.29	0.28	0.34
0.3	104.77	105.08	0.31	0.29
0.4	119.83	119.58	0.25	0.20
0.5	125.03	125.50	0.47	0.37
0.6	121.97	121.64	0.33	0.27
0.7	107.86	107.64	0.22	0.20
0.8	83.11	83.33	0.22	0.26
0.9	47.64	47.41	0.23	0.48
AARD(%) <sup>3</sup>				0.32

$$1. |H_{\text{exp}}^E - H_{\text{cal}}^E| = \Delta H^E,$$

$$2. \text{ARD}(\%) = \frac{|H_{\text{exp}}^E - H_{\text{cal}}^E|}{H_{\text{exp}}^E} \times 100\%, \quad 3. \text{AARD}(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{\text{exp}}^E - H_{\text{cal}}^E|}{H_{\text{exp}}^E} \times 100\%$$

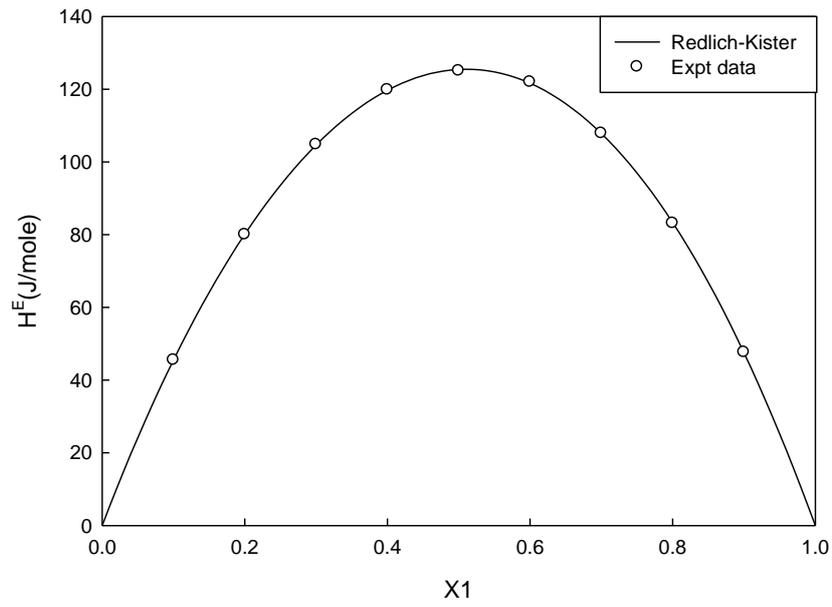


圖 5-21 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統與 Redlich-Kister 經驗式

表 5-17 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯 Redlich-Kister 經驗式迴歸所得之參數

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$\% \sigma(H^E)$
501.76	20.43	26.78	-10.07	-5.26	0.31

$$\sigma(H^E) = \left[ \frac{\sum(H_{exp}^E - H_{cal}^E)}{(n-p)} \right]^{1/2} \text{ 單位：J/mol}$$

表 5-18 碳酸二乙酯(1)/乙醇(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Redlich-Kister 經驗式擬合值之比較

$X_1$	$H_{exp}^E$ (J/mole)	$H_{cal}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	43.01	42.61	0.40	0.93
0.2	71.97	72.55	0.58	0.80
0.3	92.54	92.60	0.06	0.06
0.4	103.80	103.52	0.28	0.26
0.5	105.92	105.47	0.45	0.42
0.6	97.89	98.77	0.88	0.89
0.7	84.27	84.29	0.02	0.02
0.8	63.88	63.12	0.76	1.18
0.9	35.11	35.63	0.52	1.48
AARD(%) <sup>3</sup>				0.67

$$1. |H_{exp}^E - H_{cal}^E| = \Delta H^E,$$

$$2. ARD(\%) = \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%, \quad 3. AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$$

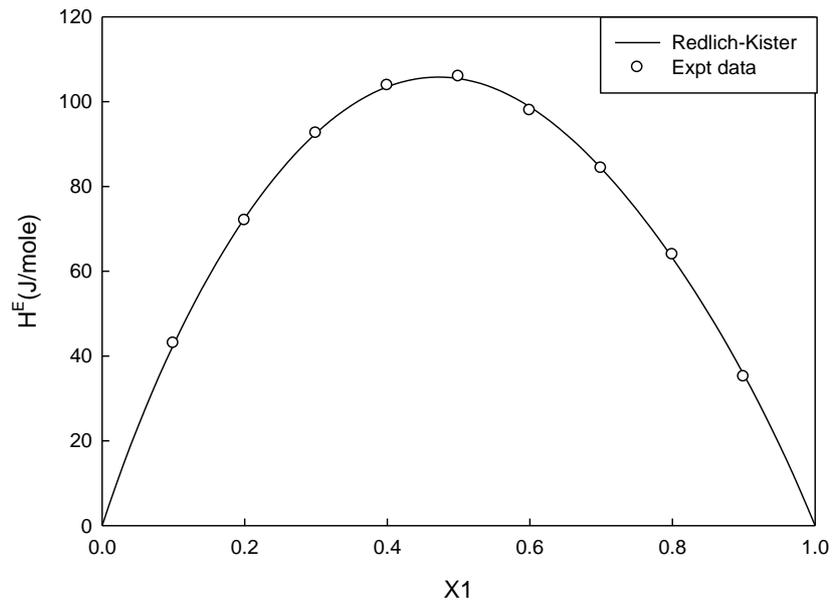


圖 5-22 碳酸二乙酯/乙醇系統與 Redlich-Kister 經驗式

表 5-19 碳酸二乙酯/乙醇 Redlich-Kister 經驗式迴歸所得之參數

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$\% \sigma(H^E)$
421.81	-49.32	-13.16	1.26	51.93	0.49

$$\sigma(H^E) = \left[ \frac{\sum(H_{exp}^E - H_{cal}^E)}{(n-p)} \right]^{1/2} \quad \text{單位：J/mol}$$

表 5-20 乙醇(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Redlich-Kister 經驗式擬合值之比較

$X_1$	$H_{exp}^E$ (J/mole)	$H_{cal}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	-61.55	-62.17	0.62	1.00
0.2	-109.47	-108.90	0.57	0.52
0.3	-144.02	-143.52	0.50	0.34
0.4	-164.93	-165.43	0.50	0.30
0.5	-172.38	-173.56	1.18	0.68
0.6	-166.80	-166.74	0.06	0.03
0.7	-148.57	-146.90	1.67	1.12
0.8	-105.66	-108.54	2.88	2.72
0.9	-64.21	-63.02	1.19	1.85
AARD(%) <sup>3</sup>				0.95

$$1. |H_{exp}^E - H_{cal}^E| = \Delta H^E,$$

$$2. ARD(\%) = \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%, \quad 3. AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$$

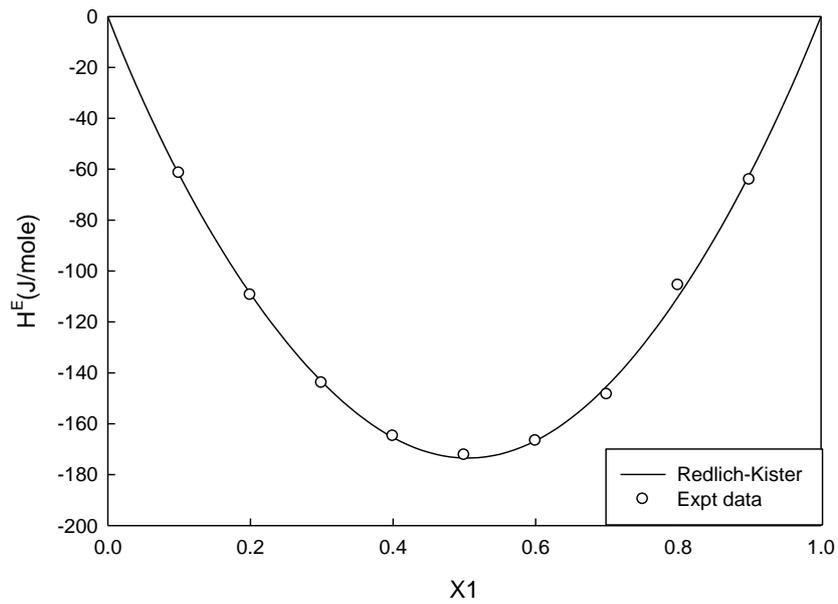


圖 5-23 乙醇/碳酸丙烯酯系統與 Redlich-Kister 經驗式

表 5-21 乙醇/碳酸丙烯酯 Redlich-Kister 經驗式迴歸所得之參數

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$\% \sigma(H^E)$
-693.88	-14.09	53.33	23.67	-73.63	1.1

$$\sigma(H^E) = \left[ \frac{\sum(H_{exp}^E - H_{cal}^E)}{(n-p)} \right]^{1/2} \quad \text{單位：J/mol}$$

表 5-22 乙醇(1)/丙二醇(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Redlich-Kister 經驗式擬合值之比較

$X_1$	$H_{exp}^E$ (J/mole)	$H_{cal}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	53.04	53.49	0.54	0.84
0.2	94.97	94.26	0.71	0.74
0.3	122.81	123.20	0.39	0.31
0.4	140.93	141.42	0.49	0.34
0.5	147.11	147.91	0.80	0.54
0.6	145.30	144.29	1.01	0.69
0.7	129.29	129.43	0.14	0.10
0.8	101.41	102.15	0.74	0.72
0.9	60.58	60.09	0.49	0.80
AARD(%) <sup>3</sup>				0.57

$$1. |H_{exp}^E - H_{cal}^E| = \Delta H^E,$$

$$2. ARD(\%) = \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%, \quad 3. AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$$

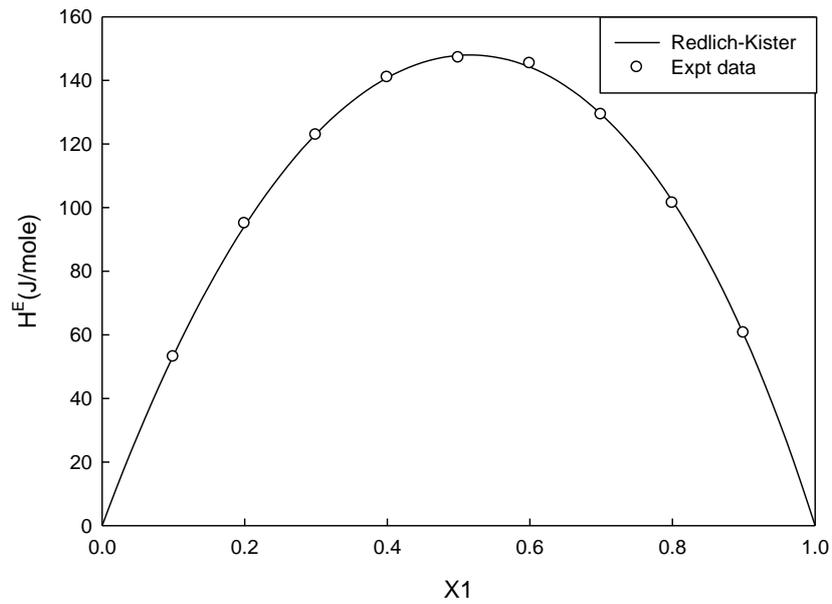


圖 5-24 乙醇/丙二醇系統與 Redlich-Kister 經驗式

表 5-23 乙醇/丙二醇 Redlich-Kister 經驗式迴歸所得之參數

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$\% \sigma(H^E)$
591.48	34.41	60.97	17.80	1.24	0.65

$$\sigma(H^E) = \left[ \frac{\sum(H_{exp}^E - H_{cal}^E)}{(n-p)} \right]^{1/2} \quad \text{單位：J/mol}$$

表 5-24 丙二醇(1)/碳酸丙烯酯(2)系統於 25°C 之過剩熱焓實驗值與 Redlich-Kister 經驗式擬合值之比較

$X_1$	$H_{exp}^E$ (J/mole)	$H_{cal}^E$ (J/mole)	$\Delta H^E$ (J/mole) <sup>1</sup>	ARD(%) <sup>2</sup>
0.1	68.37	68.36	0.01	0.01
0.2	115.1	115.37	0.27	0.23
0.3	145.9	145.67	0.23	0.15
0.4	162.42	162.80	0.38	0.23
0.5	168.83	168.20	0.63	0.37
0.6	161.22	162.07	0.85	0.52
0.7	144.71	143.90	0.81	0.55
0.8	111.98	112.53	0.55	0.49
0.9	65.77	65.59	0.18	0.27
AARD(%) <sup>3</sup>				0.31

$$1. |H_{exp}^E - H_{cal}^E| = \Delta H^E,$$

$$2. ARD(\%) = \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%, \quad 3. AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{exp}^E - H_{cal}^E|}{H_{exp}^E} \times 100\%$$

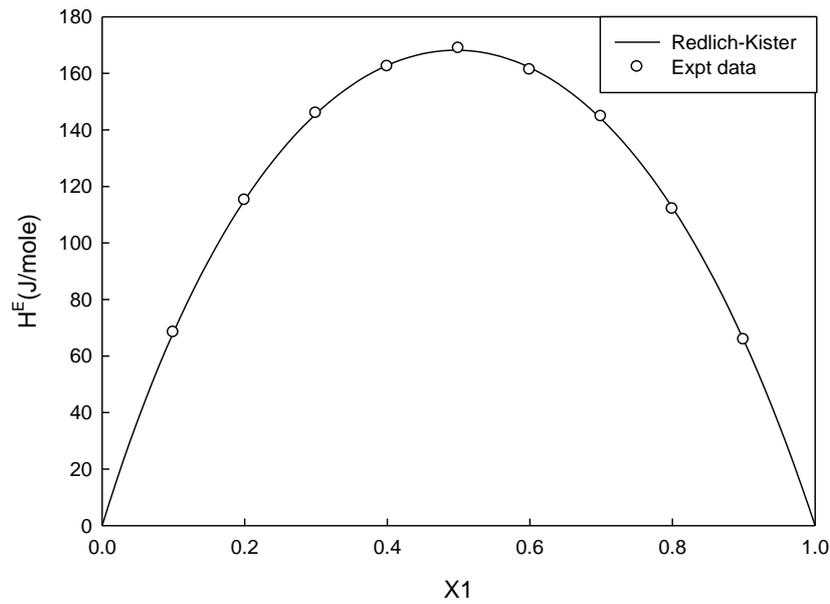


圖 5-25 丙二醇/碳酸丙烯酯系統與 Redlich-Kister 經驗式

表 5-25 丙二醇/碳酸丙烯酯 Redlich-Kister 經驗式迴歸所得之參數

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$\% \sigma(H^E)$
672.75	-7.54	102.20	-18.18	14.66	0.48

$$\sigma(H^E) = \left[ \frac{\sum(H_{exp}^E - H_{cal}^E)}{(n-p)} \right]^{1/2} \quad \text{單位：J/mol}$$

吾人分別計算出過剩熱焓各實驗系統，使用不同模式之平均絕對偏差與標準差，並將結果列於表 5-26、5-27，因熱力學模式參數個數之不同，其中 Redlich-Kister 經驗式相較其他兩種熱力學模式，明顯有較好之迴歸結果。

表 5-26 各系統 Redlich-Kister、Wilson、NRTL 之平均絕對偏差

AARD	R-K	Wilson	NRTL
碳酸二乙酯(1) /丙二醇(2)	0.3	1.89	2.35
碳酸二乙酯(1) /碳酸丙烯酯(2)	0.32	2.62	2.0
碳酸二乙酯(1) /乙醇(2)	0.67	3.26	3.67
乙醇(1) /碳酸丙烯酯(2)	0.95	2.34	2.07
乙醇(1) /丙二醇(2)	0.57	2.8	3.4
丙二醇(1) /碳酸丙烯酯(2)	0.31	2.63	2.23

表 5-27 各系統 Redlich-Kister、Wilson、NRTL 模式之預測標準差

$\sigma(H^E)$	R-K	Wilson	NRTL
碳酸二乙酯(1) /丙二醇(2)	0.40	1.74	2.02
碳酸二乙酯(1) /碳酸丙烯酯(2)	0.31	1.26	1.04
碳酸二乙酯(1) /乙醇(2)	0.49	1.37	1.51
乙醇(1) /碳酸丙烯酯(2)	1.14	1.58	1.56
乙醇(1) /丙二醇(2)	0.65	2.05	2.34
丙二醇(1) /碳酸丙烯酯(2)	0.48	1.79	1.52

## 第六章 結論與建議

1. 在本研究中吾人分別探討了碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯/丙二醇、乙醇/碳酸丙烯酯等三個二元系統之汽液相平衡，並以 NRTL 模式及 UNIQUAC 模式來迴歸，再利用 Herington 面積檢測法來進行一致性檢驗。熱力學模式迴歸方面，碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統與乙醇/碳酸丙烯酯系統 NRTL 模式較 UNIQUAC 模式溫度偏差較小，碳酸二乙酯/丙二醇系統則是 UNIQUAC 模式有較小的溫度偏差，至於汽相莫爾分率偏差部分，三個系統皆為 NRTL 偏差較小，有較好的迴歸結果。在汽液相平衡一致性檢測方面，Herington 面積檢測結果顯示，碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯/丙二醇、乙醇/碳酸三組系統之檢驗值分別為 9.35, 9.75, 8.06，皆小於 10，均通過熱力學一致性面積檢驗法。
2. 汽液相平衡實驗結果顯示，三組系統中以碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯最為接近理想溶液系統，因其活性係數皆約略為 1，其餘兩組系統皆非理想溶液，且活性係數最大值都超過了 4。
3. 在過剩容積實驗量測部分，吾人分別探討了丙二醇/碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯/丙二醇、乙醇/碳酸二乙酯、乙醇/碳酸丙烯酯、乙醇/丙二醇及碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯等六個系統，於 293.15K、298.15K、303.15K 三種操作條件下，其中乙醇/碳酸二乙酯、乙醇

/碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯及乙醇/丙二醇等四個系統之過剩容積呈現負值，此現象為化學作用力為主導的結果，使得混和溶液系統體積相比理想系統體積有收縮的趨勢；其餘之丙二醇/碳酸丙烯酯及碳酸二乙酯/丙二醇等兩個系統，過剩容積皆呈現正值，為物理作用力為主導的結果。

4. 以 Redlich-Kister 模式來關聯過剩容積實驗結果，其標準差介於  $0.0012\sim 0.0268\text{ cm}^3/\text{mol}$  之間，均在實驗的誤差範圍內，在低溫 293.15K 方面有較小的標準差，303.15K 次之，298.15K 下的數據關聯結果則相較其他兩組偏差稍大；比較了六個系統，其中以乙醇/碳酸二乙酯系統在三個溫度下皆有較小的偏差，而碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統則在三個溫度皆有最大的偏差。
5. 吾人利用溶液熱卡計，量測了六組雙成分系統過剩熱焓數據，操作條件為常壓及 298.15K，測量的系統包括丙二醇/碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯/丙二醇、乙醇/碳酸二乙酯、乙醇/碳酸丙烯酯、乙醇/丙二醇，及碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯等，除了使用 Redlich-kister 經驗式，亦同時以 Wilson 和 NRTL 兩種溶液理論模式，來關聯過剩熱焓實驗數據。
6. 本研究所量測之過剩熱焓數據之中，屬 NA/NA 類型的系統為碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯，文獻中指出 (Francesconi, 1997)，碳酸二甲酯

的 C=O 基團與 C=C 基團的  $\pi$  電子有很強的交互作用，形成異類分子間的作用力，產生負值貢獻，與其他系統的烷基則不會有這類型的交互作用力產生，產生正值貢獻，此部分可對應於上述本研究之實驗系統，由於碳酸丙烯酯結構中未含有能提供  $\pi$  電子的 C=C 基團，故過剩熱焓呈現出正值。

7. 此外本研究所量測之過剩熱焓數據中，屬於 A/A 類型的系統為乙醇/丙二醇，此類型的混合涉及到兩種現象，其一，吸收熱能來破壞同類醇分子間氫鍵，此現象會提供過剩熱焓正值之貢獻；其二，釋放熱能來產生氫鍵鍵結異類醇分子，此現象會提供過剩熱焓負值之貢獻，吾人的乙醇/丙二醇系統呈現出正值，明顯是以同類分子間氫鍵為主導的系統。
8. 又本研究在所量測之過剩熱焓數據之中，屬 A/NA 類型的系統包括有-丙二醇/碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯/丙二醇、乙醇/碳酸二乙酯、和乙醇/碳酸丙烯酯等四組系統，此類型的混合作用涉及到兩種現象，醇類間有氫鍵產生，與醇-酯間有氫鍵產生，由同類分子間氫鍵為主導的系統，過剩熱焓呈現正值，由異類分子間氫鍵為主導的系統，過剩熱焓呈現負值。吾人的實驗中只有乙醇/碳酸丙烯酯系統為負值，以異類分子間氫鍵為主導，其餘的丙二醇/碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯/丙二醇和乙醇/碳酸二乙酯系統皆為正值，

以同類分子間氫鍵為主導。

9. 以 NRTL 模式來關聯過剩熱焓數據之結果，在碳酸二乙酯/丙二醇與乙醇/丙二醇系統中，於兩端點處擬合結果較佳，但在莫爾分率 0.5 附近計算值與實驗值略有偏差；其餘之丙二醇/碳酸丙烯酯、乙醇/碳酸二乙酯、乙醇/碳酸丙烯酯及碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統，以 NRTL 模式關聯，則不論在任何濃度區域，皆可得到良好的結果。
10. 在過剩熱焓關聯部分，Wilson 模式有相似 NRTL 模式之擬合結果，碳酸二乙酯/丙二醇與乙醇/丙二醇及丙二醇/碳酸丙烯酯系統於兩端點處結果較佳，但同樣的在莫爾分率 0.5 附近有些許偏差，其偏差亦在可接受範圍；其餘之乙醇/碳酸二乙酯、乙醇/碳酸丙烯酯及碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統，不論在任何濃度區域，皆可以得到良好的擬合結果。
11. 使用 Redlich-Kister 經驗式來關聯過剩熱焓數據之結果，不論是何系統，皆優於 NRTL 模式與 Wilson 模式，且其擬合結果均在實驗的誤差範圍內。
12. 吾人的研究內容中，針對汽液相平衡數據與過剩熱焓數據，乃分別使用熱力學模式來加以迴歸，並未探討對於同一個系統，同步迴歸相平衡數據與過剩熱焓數據。後者使用相同參數，同時可應

用於化工製程中之汽液相平衡以及混合熱方面的計算，此作法更具連貫性，更適合應用於工程中，建議往後可朝在此方向探討。

## 符號說明

$A$ 、 $B$ ：分別為一致性檢驗時  $x$  軸上方及下方之面積

$a_{ij}$ 、 $b_{ij}$ ：NRTL 與 UNIQUAC 模式之參數

$B_i^F$ ：成分  $i$  之第二維里係數的自由貢獻項 (free contribution term)

$B_{ij}^D$ ： $i$  及  $j$  兩成分於第二維里係數雙體結合貢獻項 (dimerization contribution term)

$D$ ：一致性檢驗之測試指標

$F$ ：自由度 (degrees of freedom)

$f^i$ ：成分  $i$  之逸壓 (fugacity)

$f_i^v$ 、 $f_i^L$ ：分別為成分  $i$  之汽相及液相逸壓

$G^E$ ：混合物之過剩莫耳吉布士自由能

$G_{ij}$ ：NRTL 模式之能量參數

$G_i^E$ ：成份  $i$  之過剩莫耳吉布士自由能

$H^E$ ：過剩熱焓

$ij$ ：單體分子  $i$  及  $j$  結合形成之雙體

$q_i$ ：成份  $i$  於 UNIQUAC 模式之面積參數

$q_i'$ ：成份  $i$  於 UNIQUAC 模式之修正面積參數

$R$ ：氣體常數

$r_i$ ：成份在 UNIQUAC 模式中之體積參數

$T$  : 系統之溫度

$V^E$  : 過剩體積

$x_i$  : 成分  $i$  之液相莫耳分率

$y_i$  : 成分  $i$  之汽相莫耳分率

**Greek symbols:**

$\alpha_{ij}$  :  $i$ 及 $j$ 兩成分在NRTL模式中之非隨機參數(nonrandomness parameter)

$\gamma_i$  : 成份  $i$  之活性係數

$\delta_{ij}$  : Kronecker delta 函數

$\theta_i$  : 組成  $i$  於 UNIQUAC 模式之面積分率

$\tau_{ij}$  :  $i$ 及 $j$ 兩成分於 NRTL 及 UNIQUAC 模式之交互作用能量參數

## 參考文獻

Abbot, M. M.; O'Connell, J. P.; Twenty Rensselaer Students. *Chem Eng Educ.*, vol. 28. 18-23 and 77 (1994).

Abrams D. S.; Prausnitz, J.M. "Statistical thermodynamics of liquid Mixtures a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems," *AIChE Journal*, 21, 116-128 (1975).

Almasi, M.; Khosravi, L. "Excess molar volumes of 1,3-propanediol + (C1–C5) alkan-1-ols: application of a cubic equation of state," *J. Serb. Chem. Soc.* 77 (3) 363–370 *JSCS*–4274 (2012).

Arce, A.; Martí'nez-Ageitos, J.; Soto, A. "VLE measurements of binary mixtures of methanol, ethanol, 2-methoxy-2-methylpropane, and 2-methoxy-2-methylbutane at 101.32 kPa," *J. Chem. Eng. Data*, 41, (1996).

Battler, J. R.; Rowley, R. L. "Excess Enthalpy of Four Partially Miscible Binary Liquid Mixtures near Their Critical Solution Temperatures," *J Chem. Eng. Data*. 35. 334-330 (1990).

Battle, J. R.; Clark, W. M.; Rowby, R. L. "Excess Enthalpy and Liquid-Liquid Equilibrium Surfaces for the Cyclohexane-2-Propanol-Water System from 293.15 to 323.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, 30. 254-259 (1985).

Blanco, A.; Abuín, A. G.; Díaz, D.G.; Navaza, J. M.; Villaverde, O. L. "Density, Speed of Sound, Viscosity, Surface Tension, and Excess Volume of N-Ethyl-2-pyrrolidone + Ethanolamine (or Diethanolamine or Triethanolamine) from T = (293.15 to 323.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, 58, 653–659 (2013).

Bolat, G.; Sutiman, D.; Lisa, G. "Excess Molar Volumes of Binary Mixtures (Acetic Acid + Water, Benzene, *N*-Hexane and *N*-Heptane) at Several Temperatures," *Rev. Roum. Chim.*, 56(7), 743-749 (2011).

Castellari, C.; Francesconi, R.; Comelli, F. "Excess Molar Enthalpies and Hydrogen Bonding in Binary Mixtures Containing Glycols or Poly(Ethylene Glycols) and 2-Phenylethyl Alcohol at 308.15 K and Atmospheric Pressure," *J. Chem. Eng. Data*, 49, 1032-1035 (2004).

Castronuovo, G.; Elia, V.; Postiglione, C.; Velleca, F. "Interactions of aminoacids in concentrated aqueous solutions of urea or ethanol. Implications for the mechanism of protein denaturation," *Thermochimica Acta* 339 11-19 (1999).

Carlson, E. C. "Don't gamble with physical properties for simulators," *Chemical Engineering Progress*, 35-46 (1996).

Comelli, F.; Francesconi, R. "Excess Molar Enthalpy of Binary Mixtures of Diethyl Carbonate + Nine Chloroalkanes at 298.15 K and Atmospheric Pressure," *J. Chem. Eng. Data*, 40, 509-511 (1996).

Comelli, F.; Francesconi, R., Ottani, S. "Isothermal vapor-liquid equilibria of dimethyl carbonate + diethyl carbonate in the range (313.15 to 353.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, 41, 534-536 (1996).

Comelli, F.; Ottani, S.; Francesconi, F. "Excess Molar Enthalpies and Excess Molar Volumes of Dimethyl Carbonate + Seven Alkyl Acetates at 298.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, 42, 1208-1211 (1997).

Elbaccouch, M. M.; Raymond, M. B.; Elliott, J. R. "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium for R-22 + Ethanol and R-22 + Ethanol + Water," *J. Chem. Eng. Data*, 45, 280-287 (2000).

Francesconi, R.; Comelli, F. "Excess Molar Enthalpies and Excess Molar Volumes of Propylene Carbonate + Cyclic Ethers," *J. Chem. Eng. Data*, 40, 31-33 (1996).

Francesconi, R.; Comelli, F. "Excess molar enthalpies, densities, and excess molar volumes of diethyl carbonate in binary mixtures with seven *n*-alkanols at 298.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, 42, 45-48 (1997).

George, J.; Sastry, N. V. "Densities, dynamic viscosities, speeds of sound, and relative permittivities for water + alkanediols (propane- 1,2-and -1,3-diol and butane-1,2-, -1,3-, -1,4-, and -2,3-Diol) at different temperatures," *J. Chem. Eng. Data*, 48, 1529-1539 (2003).

Hamam, S. E. M.; Benson, G. C. "Excess Enthalpies of Binary Mixtures of *n*-Decane with Hexane Isomers," *J. Chem. Eng. Data*, 31, 45-47(1986).

Hayden J. G.; O'Connell, J.P. "A generalized method for predicting Second virial coefficients," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 14, 209-216 (1975).

Hong, C. S.; Wakslak, R.; Flinston, H.; Fried, V. " Some thermodynamic properties of systems containing propylene carbonate and ethylene carbonate. " *J. Chem. Eng. Data*, 27, 140-146 (1982).

Horstmann, S.; Gardeler, H.; Bolts, R.; Zudkevitch, D.; Gmehling, J. "Vapor-Liquid Equilibria and Excess Enthalpy Data for the Binary Systems 2-Methyltetrahydrofuran with 2,2,4-Trimethylpentane (Isooctane), Ethanol, Tol uene, Cyclohexane, and Methylcyclohexane," *J. Chem. Eng. Data*, 44, 959-964 (1999).

Horstmann, S.; Fischer, K.; Gmehling, J. "Vapor-Liquid-Liquid Equilibria, Azeotropic, and Excess Enthalpy Data for the Binary System *n*-Undecane + Propionamide and Pure-Component Vapor Pressure and

Density Data for Propionamide,” J. Chem. Eng. Data, 49, 1494-1498 (2004).

Iglesias-Otero, M. A.; Troncoso, J.; Carballo, E.; Romani', L. “Densities and Excess Enthalpies for Ionic Liquids + Ethanol or + Nitromethane,” J. Chem. Eng. Data, 53, 1298–1301 (2008).

Kato, R.; Krummen, M.; Gmehling, J. “Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria and excess enthalpies of binary systems containing ionic liquids and hydrocarbons,” Fluid Phase Equilibria 224 47–54 (2004).

Kumar, M. D.; Rajendran, M. “Enthalpy of Mixing of Methanol + Benzene + Mercuric Chloride at 303.15 K,” J. Chem. Eng. Data, 44, 248-250 (1999).

Lam, V. T.; Picker, P.; Patterson, D.; Tancrede, P. “Thermodynamic Effects of Orientational Order in Chainmolecule Mixtures Part I. Heats of Mixing of Globular and Normal Alkanes,” J. Chem. Soc. , Vol. 70, 1465-1478 (1974).

Larkin, J. A.; M. L. McGlashan, “A New Calorimeter for Heats of Mixing. The Heat of Mixing of Benzene with Carbon Tetrachloride,” J. Chem. Soc., Vol. 1961, 3425-3432 (1961).

Li, S.; Dong, H.; Yan, W.; Peng, B. “Excess Molar Enthalpies of Dimethyl Carbonate and (Methanol, Ethanol, 1-Propanol, and 2-Propanol) at T =(298.15, 313.15, and 328.15) K and p ) (0.1, 1.0, and 10.0) MPa,” J. Chem. Eng. Data, 50, 1087-1090 (2005).

Li, G.; Chi, H.; Guo, Y.; Fang, W.; Hu, S. “Excess Molar Volume along with Viscosity and Refractive Index for Binary Systems of Tricyclodecane with Five Cycloalkanes,” J. Chem. Eng. Data, 58, 3078–3086 (2013).

Moumouzias, G.; Ritzoulis, G. "Viscosities and densities for propylene carbonate + toluene at 15, 20, 25,30, and 35°C , " J. Chem. Eng. Data, 37, 482-483 (1992).

Mrazek, R. V.; Van Ness, H. C., "Heat of Mixing: Alcohol-Aromatic Binary Systems at 25°C , 35°C , and 45°C , " AIChE J., Vol. 7, 190-195 (1961).

Nelson, W. M.; Subramoney, S. C.; Valtz, A.; Coquelet, C.; Richon, D.; Naidoo, P.; Ramjugernath, D. "Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems Consisting of Either Hexafluoropropene (HFP) or 2,2,3-Trifluoro-3-(trifluoromethyl)oxirane (HFPO) with Carbon Dioxide (R-744) or 2,2-Dichloro-1,1,1-trifluoroethane (R-123), " J. Chem. Eng. Data, 56, 74–78 (2011).

Nienhaus, B.; Limbeck, U.; Bolts, R.; Haan, A. B. D.; Niemann, S. H.; Gmehling, J. "Vapor-Liquid Equilibria at 413.65 K and Excess Enthalpies at 323.15, 363.15, and 413.15 K for Mixtures of Benzene, Toluene, Phenol, and Benzaldehyde," J. Chem. Eng. Data, 43, 941-948 (1998).

Nothnagel, K. H.; Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. "Generalized Correlation for fugacity coefficients in mixtures at moderate pressures," Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 12, 25-35 (1973).

Ott, J. B.; Sipowska, J. T. "Applications of Calorimetry to Nonelectrolyte Solutions," J. Chem. Eng. Data, 41, 987-1004 (1996).

Peng, D. Y.; Benson, G. C.; Lu, B. C. Y. "Excess Enthalpies of Heptane + Ethanol + 1,2-Dimethoxyethane at 298.15 K," J. Chem. Eng. Data, 43, 880-883 (1998).

Pokki, J. P.; R yehak, K.; Kim, Y.; Matous, J.; Aittamaa, J.; "Vapor-Liquid Equilibrium Data at 343 K and Excess Molar Enthalpy Data at 298 K for the Binary Systems of Ethanol + 2,4,4-Trimethyl-1-pentene and 2-Propanol + 2,4,4-Trimethyl-1-pentene," J. Chem. Eng. Data, 48, 75-80 (2003).

Pourmohammadbagher, A.; Shaw, J. M.; Excess Enthalpy and Excess Volume for Pyridine + Methyl-diethanolamine and Pyridine + Ethanolamine Mixtures," J. Chem. Eng. Data, 58, 2202–2209 (2013).

Redlich, O.; Kister, A. T. "Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions," Ind. Eng. Chem. Res. vol. 40, No.2 (1948).

Renon, H.; Prausnitz, J. M. "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, " AIChE Journal, 14, 135-144 (1968).

Tamilarasan, R.; Prabu, A. A.; Raajenthiren, M.; Kumar, M. D.; Yoo, C. K. "Effect of Dissolved Salts on the Enthalpy of Mixing of the Methanol + Formic Acid System at 303.15 K," J. Chem. Eng. Data, 54, 4–7 (2009).

Tanaka, R.; Benson, G. C. "Excess Enthalpies and Volume for Mixture of Chlorobenzene With Some Aromatic Hydrocarbons at 298.15K," J. Chem. Eng. Data, 21,320 (1976)

Tester, J. W.; Modell, M. "Thermodynamics and its applications." Prentice Hall PTR: Upper Saddle River, N.J. (1997).

Tian, S.; Ren, S.; Hou, Y.; Wu, W.; Peng, W. "Densities, Viscosities and Excess Properties of Binary Mixtures of 1,1,3,3-Tetramethylguanidinium Lactate + Water at T = (303.15 to 328.15) K, " J. Chem. Eng. Data, 58, 1885–1892 (2013).

Valles, C.; Pe'rez, E.; Cardoso, M.; Domnguez, M.; Mainar, A. M. "Excess Enthalpy, Density, Viscosity, and Speed of Sound for the Mixture Tetrahydropyran + 1-Butanol at (283.15, 298.15, and 313.15) K," J. Chem. Eng. Data, *49*, 1460-1464 (2004).

Zarei, H. A. "Excess Molar Enthalpies of Benzyl Alcohol + Alkanols (C1-C6) and Their Correlations at 298.15 K and Ambient Pressure," J. Chem. Eng. Data, *55*, 4021-4024 (2010).

Zhang, Z.; Jia, P.; Huang, D.; Lv, M.; Du, Y.; Li, W. "Vapor liquid equilibrium for ternary and binary mixtures of tetrahydrofuran, cyclohexane, and 1,2-propanediol at 101.3 kPa," J. Chem. Eng. Data, *58*, 3054-3060 (2013).

## 附錄 A 二元成分系統之過剩吉布斯自由能定義

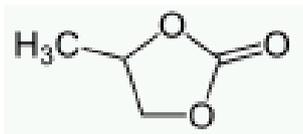
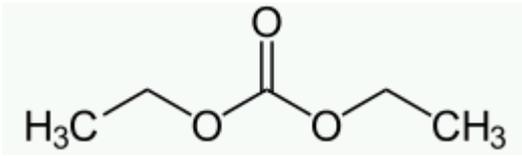
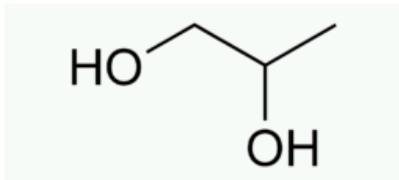
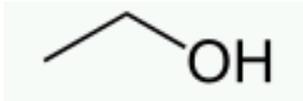
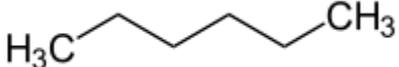
Wilson

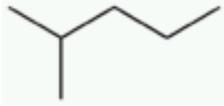
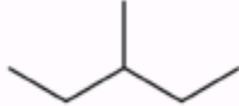
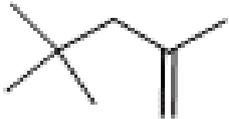
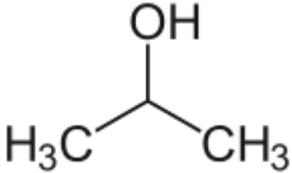
$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{12}x_1 + x_2)$$

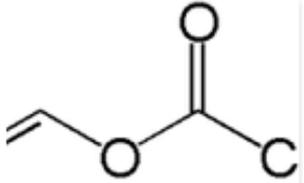
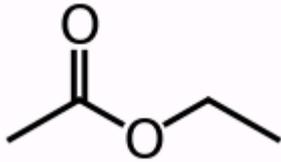
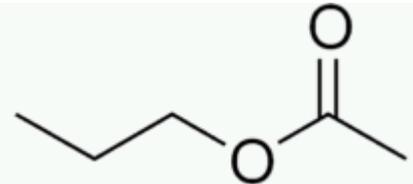
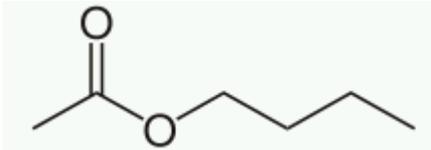
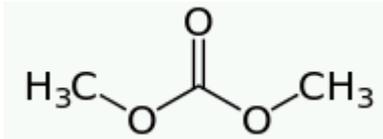
NRTL

$$\frac{G^E}{RT} = x_1x_2 \left[ \frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + G_{21}x_2} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{G_{12}x_1 + x_2} \right]$$

## 附錄 B 藥品結構式

碳酸丙烯酯(Propylene carbonate)	碳酸二乙酯(diethyl carbonate)
	
丙二醇(Propylene glycol)	乙醇(Ethanol)
	
正己烷(n-hexane)	正癸烷(n-decane)
	

2-甲基戊烷(2-methylpentane)	3-甲基戊烷(3-methylpentane)
	
1, 6-二氯己烷 (1,6-dichlorohexane)	1, 4-二氯丁烷 (1,4-dichloro-butane)
	
2, 4, 4-三甲基-1-戊烯 (2,4,4-trimethyl-1-pentene)	2-丙醇(2-propanol)
	

<p>乙酸乙烯酯(vinyl acetate)</p>	<p>乙酸乙酯(ethyl acetate)</p>
	
<p>乙酸丙酯(propyl acetate)</p>	<p>乙酸丁酯(butyl acetate)</p>
	
<p>氯仿(chloroform)</p>	<p>碳酸二甲酯(dimethyl carbonate)</p>
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	

碳酸丙烯酯/乙醇/碳酸二乙酯/丙二醇系統汽液相平衡、過剩容積與  
過剩焓值之探討

Vapor-Liquid Equilibrium, Excess Volume, and Excess Enthalpy for the Binary Systems of  
Propylene Carbonate/Ethanol/Diethyl Carbonate/Propylene Glycol

學生：邱品豪

指導教授：程學恆博士

指導教授簽名：\_\_\_\_\_ 日期：\_\_\_\_\_

### 一、摘要

本研究針對碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯/丙二醇及乙醇/碳酸丙烯酯等三系統，進行常壓下汽液相平衡之量測，並以 NRTL、UNIQUAC 模式迴歸。其中以碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統最為接近理想溶液行為，其餘兩組皆呈現正偏差之非理想溶液行為。對於所測量之汽液相平衡數據，同時進行了一致性之積分測試 (Herington integral test)，所有數據皆通過熱力學一致性之檢驗。

吾人同時以密度儀量測了與碳酸丙烯酯、乙醇、碳酸二乙酯、丙二醇四成分，相關之六組二元系統之過剩容積，其中以丙二醇/碳酸丙烯酯及碳酸二乙酯/丙二醇等兩個系統，過剩容積呈現正偏差，其餘四組系統皆呈現負偏差，所有數據皆以 Redlich-Kister 模式來關聯。此外，亦使用熱卡計來量測了該六組二元系統之過剩焓值，其中僅以乙醇/碳酸丙烯酯系統呈現負偏差，其餘皆為正偏差，且以 NRTL、Wilson 模式及 Redlich-Kister 經驗式來關

聯實驗數據，最後針對過剩熱焓之實驗數據，對於其分子間作用力做一探討。

### 二、研究動機

碳酸二乙酯(diethyl carbonate)是碳酸酯中重要的品項之一，有著廣泛的用途，碳酸二乙酯的主要製備方式有三種，氧化羰化法(oxidative carbonylation)、光氣法(phosgenation)如圖 1 以及酯交換法(Transesterification)。氧化羰化法不僅設備複雜，且轉換效率低，已逐漸趨於淘汰，光氣法由於使用原料光氣具有劇毒，且中間產物有強烈的腐蝕性，亦面臨淘汰的邊緣。

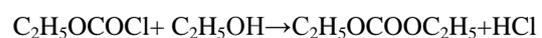
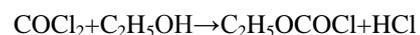


圖 1 以光氣製備碳酸二乙酯

酯交換法根據原料的不同又再可分為三種製備方法：碳酸二甲酯(dimethyl carbonate)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate)和碳酸丙烯酯(propylene carbonate)。第一

種方法乃以碳酸二甲酯和乙醇反應合成碳酸二乙酯的過程，該反應是平行的可逆反應，存在著嚴重的選擇性問題，碳酸二甲酯會有很大一部分轉化為碳酸甲乙酯 (ethyl methyl carbonate)，因而浪費了原料及能量，同時副產物為市場上供大於求的甲醇，此製備法在經濟上非常不具競爭力。酯交換的另外兩種製備方式是以二氧化碳為原料，先與環氧乙(丙)烷反應為碳酸乙(丙)烯酯，最後與乙醇酯交換後形成所需產物碳酸二乙酯及副產物乙(丙)二醇，反應式如圖 2(以環氧乙烷(epoxyethane)路線為例)：

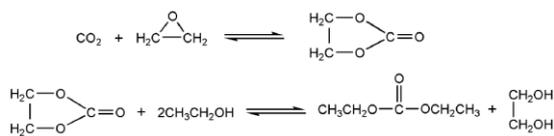


圖 2 以環氧乙烷路徑製備碳酸二乙酯

由此可見，以碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯為原料，合成碳酸二乙酯之製備方法幾乎可視為一綠色製程。由於文獻中已有學者針對碳酸乙烯酯交換法做了相關之研究碳酸丙烯酯交換法文獻數據較為缺乏，因此吾人選擇以此系統為探討對象，並進行了汽液相平衡、過剩熱焓、過剩容積等一系列之實驗量測。

### 三、汽液相平衡 (Vapor-Liquid Equilibrium)

汽液相平衡是指純物質或混合物的汽

相與液相共存時達到的平衡狀態，當達成汽液相平衡時，在固定的溫度與壓力之下，兩相中的各成份的逸壓  $f_i$  (fugacity) 會相等：

$$f_i^V = f_i^L \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

而各成份之汽相與液相之逸壓又可分別表示為

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P \quad (2)$$

$$f_i^L = x_i \phi_i^L P \quad (3)$$

其中  $\phi_i^V$  與  $\phi_i^L$  分別為成份  $i$  在汽相與液相之逸壓係數(fugacity coefficient)，而汽相逸壓  $f_i^V$  可由狀態方程式求得，如下式所示，其中  $\bar{v}_i$  為成份  $i$  的部份莫耳體積

$$\ln \phi_i^V = \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (4)$$

而液相逸壓  $f_i^L$  亦可經由活性係數求得：

$$f_i^L = \gamma_i x_i \phi_i^0 P_i^0 (PF)_i \quad (5)$$

其中  $\gamma_i$  為成份  $i$  之活性係數， $\phi_i^0$  為純成份  $i$  之液相逸壓係數， $P_i^0$  為成份  $i$  之飽和蒸汽壓， $(PF)_i$  為 Poynting 因子：

$$(PF)_i = \exp \left( \int_{P_i^0}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \right) \quad (6)$$

在低壓下汽液相平衡，則  $(PF)_i$  會趨近於 1，而汽相逸壓係數亦趨近於 1，因此結合(1)至(5)式可推導出一低壓下之汽液相平衡關係式：

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^0 \quad (7)$$

### Excess Gibbs energy ( $G^E$ ) 模式

本研究將實驗所得之相平衡數據以 Carlson(1996)所建議選擇之 NRTL(Renon and Prausnitz, 1968)及 UNIQUAC(Abrams

and Prausnitz, 1975) 活性係數模式來迴歸相平衡數據，並以最大概似法(Maximum-likelihood)作為最小化之目標函數，如下式所示，其中則根據組成分析與溫壓量測的精準度分別設定為  $\sigma(T)=0.1K$ ;  $\sigma(P)=0.1kPa$ ;  $\sigma(x)=0.003$ ;  $\sigma(y)=0.003$

$$\Theta = \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{cal}}}{\sigma_T} \right)^2 + \left( \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}}{\sigma_P} \right)^2 + \left( \frac{x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{cal}}}{\sigma_x} \right)^2 + \left( \frac{y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}}}{\sigma_y} \right)^2 \right]$$

以碳酸二乙酯 + 碳酸丙烯酯系統為例，以上述模式迴歸之結果顯示於圖 3 中。

### 一致性檢驗

通過熱力學一致性之檢驗，乃是相平衡數據必須滿足的必要而非充分條件。根據 Gibbs-Duhem 方程式可知，若在固定溫度、壓力下達到汽液相平衡，其相平衡數據必須滿足以下關係式

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{y_i}{x_i}\right) dx_i = 0 \quad i,j=1,2,\dots,N \quad (8)$$

以碳酸二乙酯 + 碳酸丙烯酯系統為例(見圖 4)，將  $\ln\left(\frac{y_i}{x_i}\right)$  對  $x_i$  作圖，可得 x 軸上方之面積為 A，x 軸下方的面積為 B，再由測試指標測試

$$D = \frac{|A - B|}{A + B} \times 100\% \quad (9)$$

$$J = 150 \frac{|T_{\text{max}} - T_{\text{min}}|}{T_{\text{min}}} \quad (10)$$

式(10)中，150 為一經驗常數， $T_{\text{max}}$  為實驗中之最高溫度， $T_{\text{min}}$  為實驗中之最低溫度，結合(9)與(10)式，若  $|D - J|$  小於 10，則表示通過了熱力學一致性。

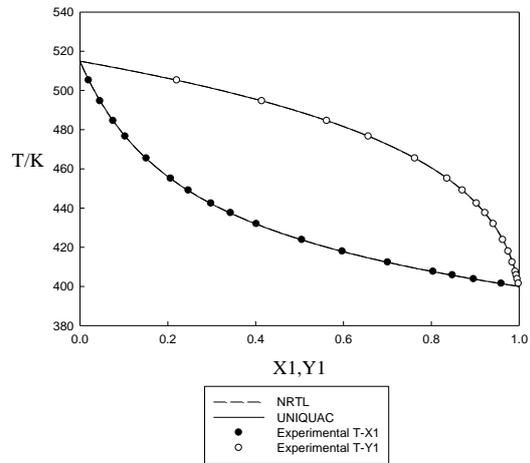


圖 3 碳酸二乙酯(1)+碳酸丙烯酯(2)系統汽液相平衡 T-x-y 圖

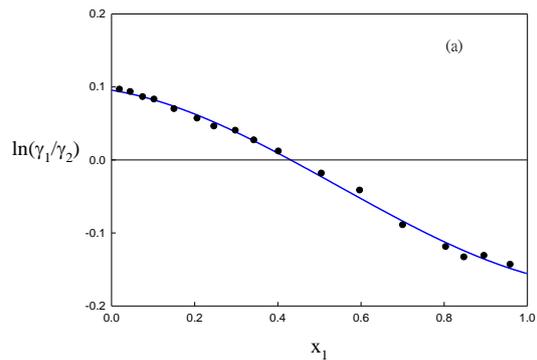


圖 4 碳酸二乙酯(1)+碳酸丙烯酯(2)相平衡系統一致性檢驗圖

### 四、過剩容積 (Excess Volume)

密度亦是重要之化工基礎數據，是流體流動、質傳、熱傳過程和工程計算中不可或缺的數據，利用密度推算之過剩容積 ( $V^E$ )，可使我們了解二元成份混和物中，分子之間的作用及分子本身的結構訊息。過剩容積乃實際體積之混合變化與理想溶液體積之混合變化之差，其定義如下：

$$V_m^E = V_m - \sum_{i=1}^n V_i x_i \quad (11)$$

混合後的莫爾體積  $V_m$  可由下式來計算求得：

$$V_m = \sum_{i=1}^n x_i M_i / \rho_m \quad (12)$$

其中  $M_i$  為  $i$  成分之分子量， $\rho_m$  為混合後之密度。結合了(11)、(12)二式，根據混合溶液系統的組成及密度即可推算出二元系統之過剩容積 ( $V_m^E$ )

$$V_m^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_{12}} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (13)$$

其中  $x_1$ 、 $M_1$ 、 $\rho_1$  分別為純成分 1 之莫爾分率、分子量及密度， $x_2$ 、 $M_2$ 、 $\rho_2$  為純成分 2 之莫爾分率、分子量及密度， $\rho_{12}$  為混和後之密度。

### Redlich-Kister 方程式

過剩容積之實驗值可以 Redlich-Kister 方程式來擬合，其方程式如下：

$$V_m^E = x_1 x_2 - \sum_{k=0}^n A_k (x_1 - x_2)^k \quad (14)$$

$x_1$ 、 $x_2$  為純成分 1、2 之莫爾分率， $A_k$  為可調參數，參數個數通常為三或五個。

由 Redlich-Kister 方程式擬合之後的數值，可透過標準差得知實驗數據之準確度，可由下式來計算標準差：

$$\sigma = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (V_{exp,i} - V_{cal,i})^2}{(n-p)} \right]^{1/2} \quad (15)$$

其中  $V_{exp}$  為實驗之過剩容積， $V_{cal}$  為模式計算過剩容積， $n$  為實驗點總個數， $p$  為參數個數。計算過後取得之標準差 ( $\sigma$ ) 若越小，

則代表關聯性越高，如圖 5 與表 1 為碳酸二乙酯 + 碳酸丙烯酯系統以 Redlich-Kister 模式之擬合結果。

### 過剩容積數據關聯結果

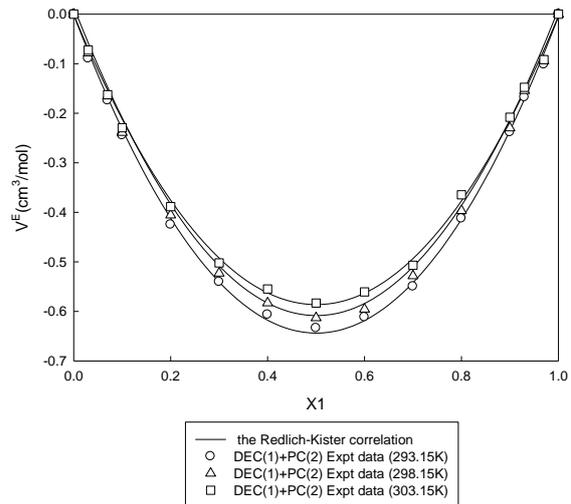


圖 5 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統與 Redlich-Kister 經驗式之擬合

表 1 過剩容積之 Redlich-Kister 擬合結果

Temperature (K)	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$\sigma$ (cm <sup>3</sup> /mol)
293.15K	0.9875	-0.0101	-0.3498	0.00419
298.15K	1.1369	-0.0058	-0.1895	0.00350
303.15K	-0.9363	-0.0485	0.1514	0.00172
DEC(1)-PC(2)	-0.9695	-0.0394	0.0757	0.00292
DEC(1)-PC(2)	-1.5461	-0.0914	0.2219	0.00539

### 四、過剩熱焓 (Excess Enthalpy)

在製程模擬時須估算各物流之熱焓值，故過剩熱焓在程序模擬中亦是不可缺少之數據。對於過剩熱焓其定義如下：

$$H^E(P, T, x) = \Delta H_{mix}(P, T, x) - \Delta H_{mix}^{IM}(P, T, x) \quad (16)$$

在相同的狀態之下，實際流體混合後之熱焓變化與理想溶液熱焓之差為零，故過剩熱焓等於混合熱。

### $G^E$ (excess Gibbs energy)模式

本研究使用 NRTL 以及 Wilson 熱力學模式來關聯過剩熱焓實驗數據，並求取其模式參數，式(18)為過剩熱焓與過剩吉布斯自由能之相關式

$$H^E = -RT^2 \left[ \frac{\partial \left( \frac{G^{ex}}{RT} \right)}{\partial T} \right] \quad (17)$$

分別利用(19)、(20)式中，NRTL、Wilson 模式下之過剩吉布斯自由能，以非線性最小平方方法(non-linear least squares)進行數據之迴歸，可求得最佳之參數值。

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + G_{21} x_2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{G_{12} x_1 + x_2} \right] \quad (18)$$

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + A_{12} x_2) - x_2 \ln(A_{12} x_1 + x_2) \quad (19)$$

### Redlich-Kister 方程式

Redlich-Kister 模式亦常被用於關聯過剩熱焓數據，此經驗式為一個多項式，可用來確認所呈現之實驗數據是否平滑。Redlich-Kister 模式可寫成下式：

$$H^E = x_1 (1 - x_1) \sum_{j=0}^n a_j (2x_1 - 1)^j \quad (20)$$

式中  $x_1$  為成分 1 之莫耳分率， $a_j$  為關聯式之參數， $n$  為數據點個數。

以 Redlich-Kister 經驗式迴歸後之實驗數據可以式(22)來計算其標準差 (standard deviation)。

$$\sigma(H^E) = \left[ \frac{\sum (H_{exp}^E - H_{cal}^E)^2}{(n-p)} \right]^{1/2} \quad (21)$$

其中  $H_{exp}^E$  為實驗值， $H_{cal}^E$  為 Redlich-Kister 經驗式迴歸值， $n$  為實驗點個數， $p$  為參數個數。

### 過剩熱焓數據關聯結果

圖 6~8 分別為碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統，於 NRTL、Wilson 與 Redlich-Kister 模式下之關聯結果，表 2 為各模式下之預測標準差。

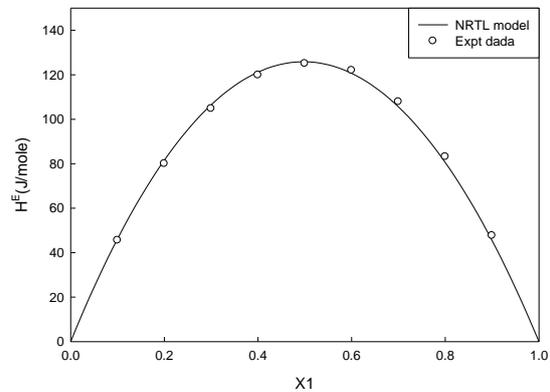


圖 6 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統 NRTL 模式關聯之過剩熱焓

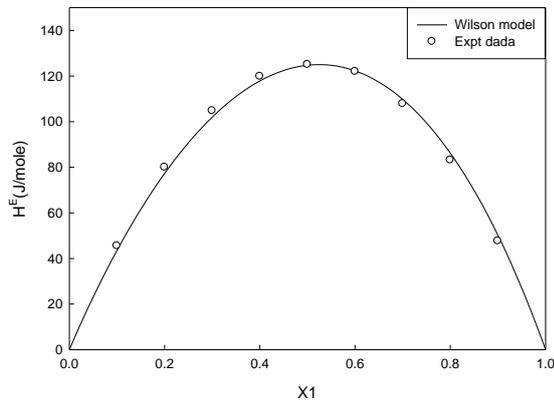


圖 7 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統 Wilson 模式關聯之過剩熱焓

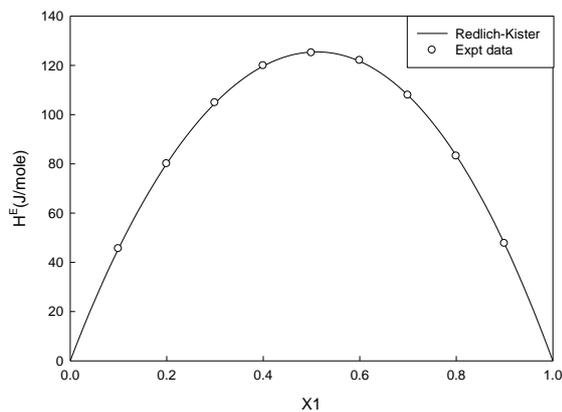


圖 8 碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統 Redlich-Kister 模式關聯之過剩熱焓

表 2 各系統 Redlich-Kister、Wilson、NRTL 模式之預測標準差

$\sigma(H^E)$	R-K	Wilson	NRTL
DEC(1)/PC(2)	0.31	1.26	1.04

## 五、結論

1、汽液相平衡所有系統之活性係數皆呈現

出正偏差，其中僅以碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯系統之活性係數最接近 1，呈現出高度理想溶液系統之行為。一致性檢測方面，所有數據均通過熱力學一致性面積檢驗法。

2、過剩容積之六組二元系統，實驗丙二醇/碳酸丙烯酯及碳酸二乙酯/丙二醇等兩個系統，過剩容積呈現正偏差，其餘四組系統皆呈現負偏差。

3、過剩焓值之六組二元系統，其中僅以乙醇/碳酸丙烯酯系統呈現負偏差，其餘皆為正偏差，關聯結果顯示不論是何系統，以 Redlich-Kister 模式來預測過剩焓值，皆優於 NRTL 與 Wilson 模式。

## 八、參考文獻

Abrams D. S. and J. M. Prausnitz, "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems," *AIChE Journal*, **1975**, 21, 116-128.

Renon, H. and J. M. Prausnitz, "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures," *AIChE Journal*, **1968**, 14, 135-144.